

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кондратьева Евгения

Самодиффузия лития в металлических электродах

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
д.х.н. Яшина Лада Валерьевна
к.ф.-м.н. Сергеев Артём Вячеславович

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Процессы электроосаждения щелочных металлов и их применение в ХИТ (Обзор литературных данных).....	9
1.1. Пост-литий-ионные источники тока	9
1.1.1. Литий-кислородные аккумуляторы.....	9
1.1.2. Литий-серные аккумуляторы	11
1.1.3. Натрий-ионные аккумуляторы	11
1.1.4. Натрий-металлические аккумуляторы	13
1.2. Металлический анод. Проблемы и предполагаемые механизмы электроосаждения щелочных металлов	14
1.2.1. Общая характеристика процессов электроосаждения щелочных металлов	14
1.2.2. Предлагаемые механизмы неоднородного электроосаждения.....	15
1.2.3. Особенности роста натриевых вискеров.....	19
1.2.4. Роль слоя SEI в процессах электроосаждения лития.....	20
1.3. Пути решения проблем, связанных с непланарным осаждением	22
1.3.1. Оптимизация состава электролита	23
1.3.2. Создание искусственных покрытий на аноде.....	24
1.3.3. Использование твердых электролитов	24
1.3.4. Модификации сепараторов	26
1.3.5. Поиск оптимальных условий осаждения	26
1.3.6. Модификация структуры электрода.....	27
1.4 Механические свойства поликристаллических лития и натрия. Самодиффузия в металлах.	29
1.4.1. Механические свойства лития и натрия	30
1.4.2. Механизмы пластической деформации и связь с самодиффузией	32
1.4.3. Точечные дефекты и самодиффузия в металлах	33
1.4.4. Самодиффузия на интерфейсе металл-SEI	35
1.5. Заключение	37
Глава 2. Общий механизм электроосаждения лития и ключевые факторы влияния	38
2.1. Реактивы, материалы и экспериментальные методики	38
2.1.1. Изготовление электрохимической ячейки	38
2.1.2. Изготовление сплава лития с галлием	39
2.1.3. Электроосаждение лития.....	39
2.1.4. Исследование поверхности литиевого электрода методом оптической микроскопии	39
2.1.5. Исследование поверхности электрода методом атомно-силовой микроскопии.....	40
2.1.6. Исследование поверхности электрода методом сканирующей электронной микроскопии	40
2.1.7. Исследование размера зерен лития проявляющим травлением	41
2.2. Экспериментальные данные по электроосаждению лития. Общий механизм	42
2.2.1. Эволюция морфологии осадков Li, образующихся при электроосаждении	42
2.2.2. Влияние величины пропущенного заряда на морфологию литиевых осадков	47
2.2.3. Механизм осаждения лития	49
2.3. Влияние исходной микроструктуры электродов на процесс электроосаждения и морфологию осадков.....	53
2.3.1. Влияние среднего размера зерна на процесс электроосаждения	53

2.3.2. Модификация структуры металлического электрода путем замены лития на сплав лития с галлием	55
2.4. Заключение	62
Глава 3. Теоретическое моделирование самодиффузии в поликристаллических Li и Na	63
3.1. Методы моделирования	63
3.1.1. Теория функционала плотности (DFT)	63
3.1.2. DFT-исследования лития	63
3.1.3. Молекулярная динамика (MD)	64
3.1.4. Виды межатомных потенциалов, используемых для моделирования металлов	65
3.1.5. Потенциалы машинного обучения (MLIP)	66
3.1.6. Силовые поля МТР	67
3.1.7. Активное обучение межатомных потенциалов	67
3.2. Выбор силового поля для молекулярно-динамического моделирования диффузионных процессов в литии	69
3.2.1. Классические силовые поля для моделирования лития (EAM, 2NN-MEAM)	69
3.2.2. Создание силового поля MLIP для моделирования систем, содержащих литий	70
3.2.3. DFT-вычисления для тренировки силового поля MLIP	71
3.2.4. Тестирование силового поля MLIP	71
3.2.5. Сравнение силовых полей	72
3.3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии лития и натрия	76
3.3.1. Выбор конфигурации междуузельного атома в металлах с ОЦК-структурой	76
3.3.2. Детали вычислений	79
3.3.3. Силовые поля для моделирования Na	79
3.3.4. Энергия образования точечных дефектов в литии и натрии	82
3.3.5. Температурная зависимость коэффициента диффузии точечных дефектов в объеме Li и Na	82
3.3.6. Причины аномальной температурной зависимости коэффициента диффузии Li и Na	84
3.4. Моделирование зернограничной диффузии Li и Na	89
3.4.1. Моделирование межзеренной границы Li	89
3.4.2. Моделирование поведения границ зерен в процессе электроосаждения	92
3.4.3. Сравнение разных границ зерен кручения	95
3.4.4. Моделирование зернограничной диффузии лития и натрия под воздействием внешней силы	97
3.5. Моделирование потока точечных дефектов в объеме металла (Li, Na)	100
3.5.1. Ячейка моделирования объема металла с открытой поверхностью	100
3.5.2. Моделирование потока точечных дефектов	101
3.6. Моделирование границы между Li и Li ₂ O	103
3.6.1. Детали DFT-вычислений	103
3.6.2. Транспорт лития в объеме оксида лития. Моделирование дефектов в Li ₂ O и оценка энергии их образования	105
3.6.3. Граница между Li ₂ O и металлическим Li	110
3.6.4. Влияние электроосаждения лития на проводимость оксида лития	117
3.6.5. Заключение	119
Заключение	121
Список используемых сокращений	123
Список использованной литературы	124

Введение

Актуальность работы. Разработка перезаряжаемого литий-ионного аккумулятора привела к развитию портативной электроники, электротранспорта и устройств хранения энергии, получаемой из возобновляемых источников. Однако постоянное развитие и усовершенствование литий-ионных систем позволило создавать устройства со значением энергоемкости, близким к своему теоретическому пределу. Обойти данные ограничения можно различными способами, одним из которых является переход к аккумуляторам с металлическим анодом вместо графитового.

Замена графитового анода на литий позволит увеличить значение емкости устройства в несколько раз, а при замене на натрий позволит также сэкономить на материале анода. Основные препятствия к использованию металлических электродов связаны с высокой химической активностью этих металлов и неоднородным осаждением из раствора, в результате чего натрий- и литий-металлические аккумуляторы быстро теряют емкость и становятся непригодны к использованию.

Неоднородное осаждение щелочных металлов из их растворов выражается в образовании в процессе заряда различных развитых структур на поверхности электрода, которые изначально было принято относить к дендритным. Позже в литературе неоднократно упоминалось, что существует несколько различных структур литиевых осадков, и в условиях практического применения поверхность лития более склонна покрываться нитевидными образованиями, или вискерами. Механизм формирования и роста вискеров на электроде не был достоверно установлен, хоть и удалось показать, что рост вискеров происходит от основания, а не путем достраивания концов нитей, что характерно для дендритов.

Недостатки в понимании механизма формирования и роста вискеров приводят к отсутствию эффективных путей решения этой проблемы. Для полного понимания процессов, происходящих на атомном уровне в металлическом электроде, применение только экспериментальных методов недостаточно. Поэтому в данной работе представлено изучение путей диффузии лития методами моделирования основных возможных путей движения атомов в твердом электроде: в объеме, по границам металлических зерен и по межфазной границе между литиевым электродом и пассивирующим слоем на нем.

Достигнутое в настоящей работе понимание процессов, происходящих в литиевых электродах на атомном уровне, способствовало решению проблемы негладкого (непланарного) осаждения лития.

Цель работы: Установление влияния самодиффузии в металлических электродах (Li-, Na-аккумуляторов) на начальной стадии электроосаждения лития (натрия).

Для достижения данной цели был поставлен ряд **задач**:

1. Определить параметры транспорта лития по межзеренным границам на основании модели и оценить коэффициент самодиффузии.
2. Выявить влияние точечных дефектов на транспорт лития в зерне.
3. Выявить особенности самодиффузии лития вдоль границы литий – оксидный слой.
4. Выявить влияние микроструктуры электрода на процесс электроосаждения лития.

Для решения поставленных задач использовали современные **методы исследования**: гальваностатическая хронопотенциометрия; *in situ* оптическая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; растровая электронная микроскопия (в том числе с дифракцией отраженных электронов, с фокусированным ионным пучком). Компьютерное моделирование проводили с использованием метода молекулярной динамики с применением силовых полей, полученных с помощью машинного обучения, и теории функционала плотности.

Объекты исследования – литиевый металлический электрод, электрод из сплава LiGa, Li-металлические электрохимические полужачайки; атомистические молекулярно-динамические системы для моделирования точечных дефектов кристаллической структуры и межзеренных границ Li и Na; атомистические квантово-химические системы для моделирования интерфейса Li–Li₂O.

Предмет исследования – микроструктура и пути диффузии лития в объеме электрода.

Научная новизна работы.

1. Путем введения примеси в структуру электрода продемонстрировано значительное увеличение длительности планарного осаждения лития.
2. Показано преимущество использования в молекулярно-динамическом моделировании нового класса силовых полей, полученных с применением машинного обучения (MLIP). Обнаружено, что структура межзеренных границ лития – аморфная, а атомы, относящиеся к границе зерна, обладают высокой подвижностью.
3. С помощью молекулярно-динамического моделирования впервые продемонстрированы особенности транспорта точечных дефектов (вакансии и междуузельного дефекта) в металлах Li и Na.
4. С помощью DFT-моделирования было показано, что литий вблизи интерфейса с оксидной пленкой обладает аморфной структурой, схожей со структурой границ зерен, а слой оксида лития вблизи интерфейса характеризуется высоким содержанием вакансий, что способствует латеральному транспорту по интерфейсу.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. На основании моделирования определены параметры транспорта лития и натрия (преимущественный механизм переноса, коэффициенты самодиффузии и энергии активации) с учетом точечных дефектов в объеме и на границах зерен поликристаллического лития и натрия, а также по границе литий – оксидный слой.
2. В результате прямых экспериментальных наблюдений выявлено влияние массопереноса в металлическом электроде на морфологию электроосажденного лития.
3. Экспериментально показано влияние микроструктуры электрода, в частности размера зерен на морфологию осадков в процессе электроосаждения. Так, уменьшая размер зерен путем добавления примесей можно продлить стадию планарного осаждения лития.
4. Показана возможность длительного осаждения лития без потери морфологической стабильности поверхности электрода.

Положения, выносимые на защиту:

1. На образование и рост вискеров существенное влияние оказывают процессы массопереноса в металлическом электроде.
2. Наклонные границы зерен играют ключевую роль на стадии планарного (компактного) осаждения лития. Увеличив суммарную емкость (площадь) наклонных границ зерен путем добавления примесей в структуру металлического электрода, можно продлить стадию планарного осаждения лития.
3. Коэффициент диффузии междуузельных дефектов в объеме кристаллических Li и Na убывает с ростом температуры, что связано со сложной структурой дефекта и специфическим характером движения.
4. Межзеренные границы с структурой кручения как для Li, так и для Na аморфны, а атомы на границе обладают высокой подвижностью.
5. Ионная проводимость интерфейса Li – Li₂O достаточно высока, чтобы обеспечить латеральный транспорт атомов лития.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, согласованностью с описанными в литературе результатами, а также внутренней самосогласованностью, использованием надежных современных методов исследования. Также достоверность подтверждается публикацией результатов в профильных рецензируемых журналах.

Апробация результатов. Основные материалы работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на конференциях: IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (2022, Москва, устные доклады); GAMS The Advances materials & Surfaces International Conference (2023, Paris, poster session); The

8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (2023, Novosibirsk, poster presentation); XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (2022, Skoltech, Москва, устные доклады).

Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 публикациях, в том числе 5 статьях (объемом 4,49 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index" и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки):

1. A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina, D.M. Itkis. Lithium Planar Deposition vs Whisker Growth: Crucial Role of Surface Diffusion // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11, № 24. – P. 10511–10518. 0,96 п.л. Вклад автора 30%. EDN: URFJWL. Импакт-фактор 4,6 (JIF)
2. A.V. Sergeev, A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina. Computational insight into the grain boundary structure and atomic mobility in metallic lithium // Acta Materialia. – 2022, – Vol. 233, – P. 117988. 1,19 п.л. Вклад автора 40%. EDN: MDJOBB. Импакт-фактор 9,3 (JIF)
3. A.V. Sergeev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina. Anomalous temperature dependence of self-interstitial diffusivity in metallic lithium and sodium // Materialia. – 2023, – Vol. 28, – P. 101718. 0,90 п.л. Вклад автора 60%. EDN: QVAHMO. Импакт-фактор 2,9 (JIF)
4. Artem V. Sergeev, Yevgeniya O. Kondratyeva, Konstantin O. Borodin, Lada V. Yashina. Self-diffusion in bulk lithium and sodium and its impact on the whisker growth during electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2024, – Vol. 171, №12, – P. 120508. 0,71 п.л. Вклад автора 40%. EDN: RQTPKO. Импакт-фактор 3,3 (JIF)
5. A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina, Ilia P. Ivanenko, Daniil M. Itkis. Whisker-free lithium electrodeposition by tuning electrode microstructure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, № 5. – P. 2845-2851. 0,73 п.л. Вклад автора 40%. EDN: NQBQWZ. Импакт-фактор 2,9 (JIF)

Личный вклад автора. 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. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. В большинстве работ, опубликованных в соавторстве, вклад Е.Кондратьевой является основополагающим и составляет от 30 до 60%.

Структура и объем диссертации. Материал диссертации изложен на 140 страницах машинописного текста и состоит из 7 разделов, включающих введение, литературный обзор, экспериментальное исследование, теоретическое моделирование, заключение, список используемых сокращений и список цитируемой литературы. Диссертационная работа содержит 56 рисунков и 15 таблиц. Список литературы включает 255 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность к.ф.-м.н. И.П.Иваненко за помощь в проведении исследований поверхности электродов методом РЭМ с ФИП, к.х.н. И.В.Рослякову за помощь в исследовании поверхности электродов методом ДОРЭ, к.ф.-м.н. А.А.Гулину за проведение исследований сплавов Li-Ga методом РЭМ с РСМА.

Глава 1. Процессы электроосаждения щелочных металлов и их применение в ХИТ (Обзор литературных данных)

1.1. Пост-литий-ионные источники тока

Пост-литий-ионные аккумуляторы – электрохимические системы, способные составить конкуренцию литий-ионным аккумуляторам ввиду их более высокой удельной энергии, более низкой стоимости и/или других улучшенных характеристик [1]. В настоящее время предложено множество концепций нового типа аккумуляторов, к наиболее изученным и перспективным можно отнести литий-кислородные, литий-серные, натрий-ионные и натрий-металлические аккумуляторы. Далее рассмотрим особенности данных типов аккумуляторов.

1.1.1. Литий-кислородные аккумуляторы

Впервые концепция литий-кислородного аккумулятора была предложена в 1996-м году [2]. В дальнейшем на основе этой идеи была предложена целая группа аккумуляторов с Li, Na или K-анодом, удельная энергия которых теоретически должна быть на порядок выше, чем у современных Li-ионных аккумуляторов.

Как правило, литий-кислородный аккумулятор состоит из литиевого анода, пористого углеродного катода (кислорода воздуха — в качестве активной массы) и электролита, который может представлять собой жидкий аprotонный электролит, твердый электролит или комбинацию из водного электролита и твердой литий-проводящей мембранны (Рисунок 1.1) [1].

От выбора электролита зависят специфические электрохимические реакции, лежащие в основе работы ячейки, и, соответственно, ее удельные характеристики. В Li-O₂ аккумуляторе с органическим аprotонным электролитом (Рисунок 1.1а) при разряде протекают следующие электрохимические реакции:



В присутствии ионов лития в аprotонном растворителе супероксид-анионы могут образовывать суперионные пары с ионами лития (уравнение 2) в растворе и на поверхности электрода, которые в дальнейшем могут восстанавливаться до Li₂O₂ (уравнение 3) [3], поскольку твердый LiO₂ не стабилен при комнатной температуре.

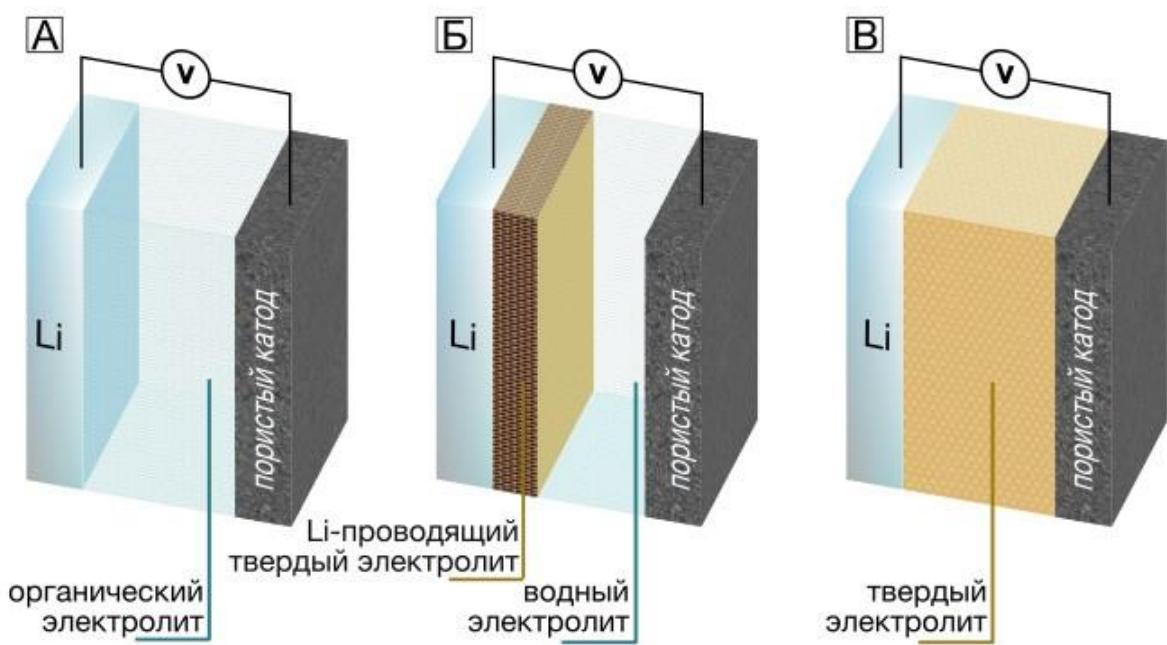
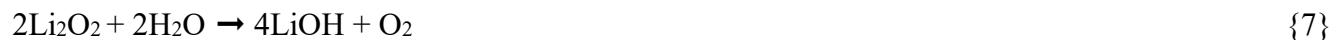


Рисунок 1.1. Схематическое изображение различных типов $Li-O_2$ аккумуляторов: а) безводный; б) водный; в) твердотельный

В случае использования водо-неводной системы (Рисунок 1.1б) кислород восстанавливается до гидропероксидной формы (уравнение 5), а также образуется Li_2O_2 (уравнения 4 и 6) [4], который в присутствии воды гидролизуется до $LiOH$ (уравнение 7) [5]:



Также среди продуктов реакции возможно образование оксида лития в результате электрохимического восстановления пероксида лития или его диспропорционирования [6]. Кроме типа и состава электролита механизм реакции восстановления кислорода в литий-кислородном аккумуляторе также зависит от наличия катализатора на поверхности электрода, катодного перенапряжения и температуры [7].

Напряжение разряда литий-кислородного аккумулятора составляет всего ~ 2.96 В, но ввиду высокой теоретической емкости лития и кислорода теоретическая удельная емкость литий-кислородного аккумулятора равна ~ 1170 Ач/кг, а удельная плотность энергии ~ 3500 Втч/кг [8], что в несколько раз превышает это значение в литий-ионном аккумуляторе [9].

Обширные исследования выявили ряд проблем, препятствующих коммерциализации литий-кислородных аккумуляторов, среди которых наиболее значимыми и требующими дальнейшего изучения являются проблемы деградации углеродного катода и проблемы, связанные с потерей морфологической стабильности поверхности металлического анода.

Несмотря на это, Li-O₂ аккумуляторы являются перспективным решением в создании высокоемких систем хранения энергии.

1.1.2. Литий-серные аккумуляторы

Аналогично литий-кислородному аккумулятору, литий-серный состоит из композитного углеродного катода (активное вещество — сера), литиевого анода и электролита. Литий-серные аккумуляторы характеризуются теоретической удельной энергией ~2600 Втч/кг, что превосходит современные литий-ионные аккумуляторы в 5 раз [1]. В основе работы литий-серного аккумулятора лежит реакция:



Но тем не менее, удельная энергия сегодняшних прототипов литий-серных аккумуляторов гораздо ниже (до 500 Втч/кг) [10]. Это связано с тем, что несмотря на кажущуюся простоту электрохимической реакции (8), лежащей в основе работы ячейки, этот процесс является многоступенчатым ($\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$) и скорость последних стадий довольно низкая [11]. Другой проблемой литий-серных аккумуляторов является химическое взаимодействие соединений серы, присутствующих в электролите, с литиевым анодом. В результате таких реакций образуются полисульфиды лития, что снижает кулоновскую эффективность и ухудшает стабильность циклирования [12]. Решить обе проблемы предлагается путем модификации углеродного катода [11], что открывает широкие возможности для коммерциализации Li-S-аккумуляторов.

1.1.3. Натрий-ионные аккумуляторы

Создание химических источников тока на основе натрия привлекательно ввиду большей доступности натрия по сравнению с литием. Принцип работы натрий-ионных аккумуляторов также, как и литий-ионных, основан на принципе кресла-качалки. Электродные материалы натрий-ионных аккумуляторов имеют схожую структуру с таковыми для литиевых устройств [13].

В качестве материалов положительного электрода в натрий-ионных аккумуляторах используют слоистые оксиды и 3D-полианионы. К слоистым оксидам относятся материалы со структурой Na_xMO_2 , где $\text{M} = \text{Co, V, Mo}$ [14–16]. К сожалению, катодный материал из кобальтата натрия NaCoO_2 (аналогичный катоду литий-ионных аккумуляторов) подвергается сильной деградации при извлечении натрия [1]. Во всех случаях использования материала со структурой Na_xMO_2 , где M — один элемент, кривые напряжения показывают несколько плато и скачков напряжения в результате упорядочения вакансий Na или скольжения слоев. Для решения этих

проблем перешли к более сложным оксидным составам с несколькими элементами в позиции M. Наилучшие результаты получились с использованием материалов на основе оксида смеси переходных металлов по типу $\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ [17–22].

Наряду с этим в качестве материала положительного электрода Na-ионных аккумуляторов разрабатывают 3D-материалы структуры типа NASICON (Sodium Super Ionic CONductor). К ним относятся $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [23] и NaFePO_4 [24–26]. Аналогичный катодный материал LiFePO_4 широко применяется в Li-ионных аккумуляторах и превосходит материал на основе кобальтата в вопросах безопасности, поэтому материалы данной структуры являются очень перспективными и для Na-ионных систем. Дальнейшие исследования 3D-структур привели к разработке ванадиевых фторфосфатов, таких как NaVPO_4F [27] и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [28], фторо-кислородной смеси $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$ [29] и фторфосфата железа $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [30]. Кроме неорганических катодных материалов рассматривается возможность синтеза органических структур для Na-ионных аккумуляторов. Среди органических катодных материалов наиболее примечательным является родизонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$, значение обратимой емкости которого достигает 270 мАч/г [31]. Другим перспективным органическим электродным материалом является натриевая соль 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (Na_4DHTPA или $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$), которую можно использовать как катодный, так и анодный материал [32].

В качестве анодных материалов для Na-ионных аккумуляторов, так же, как и для Li-ионных, наиболее перспективными являются углеродные материалы. К сожалению, использовать графит в таких системах нельзя ввиду невозможности интеркаляции относительно крупных ионов натрия. Вместо этого было предложено использовать материал, полученный карбонизацией глюкозы – неграфитизируемый углерод или hard carbon. В этом материале углеродные листы располагаются под углом (модель «карточного домика» [33]), и ионы натрия занимают образующиеся пустоты, обеспечивая высокую плотность энергии (300 мАч/г). На данный момент этот материал является самым распространенным анодным материалом Na-ионных аккумуляторов.

В качестве возможного анодного материала Na-ion исследуются также оксиды титана, наиболее интересным является $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [34], но по электрохимическим свойствам он уступает материалу hard carbon.

Другими кандидатами на роль анодного материала в натриевых аккумуляторах являются металлы и сплавы. Например, подходящими электрохимическими свойствами обладает сплав натрия с оловом $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, в который можно внедрить до 4-х атомов Na (500 мАч/г) [35]. Но существенным ограничением использования сплавов является увеличение объема анода в результате интеркаляции Na. Другим примером использования натриевых сплавов как анодного

материала являются сплавы с сурьмой [36], но сурьма — достаточно редкий элемент для повсеместного применения в устройствах.

1.1.4. Натрий-металлические аккумуляторы

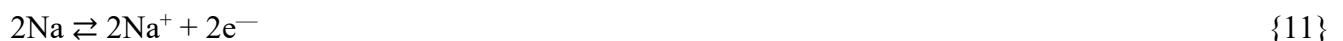
Предложение использовать металлический натрий в качестве материала отрицательного электрода естественным образом повторяет аналогичные концепции для металлического лития. Хотя эта идея является труднореализуемой из-за высокой реакционной способности натрия, она обеспечила бы емкость, превосходящую современные литий-ионные аккумуляторы. Натрий является привлекательной заменой литию ввиду его схожих с литием электрохимических свойств (высокая теоретическая удельная энергия 1165 мАч/г, 1129 мАч/см³, и низкий окислительно-восстановительный потенциал -2,71 В отн. стандартн.вод.эл-да), а также распространенности и низкой цены. Натрий-металлические системы можно использовать в металл-серных или металл-кислородных аккумуляторах. На данный момент известно о попытках создания натрий-кислородных аккумуляторов [37–41].

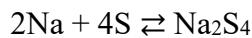
В основе работы Na-O₂ аккумулятора лежат следующие химические реакции:



В случае протекания реакции (9) напряжение ячейки $E^\circ = 2,27$ В, теоретическая емкость 488 мАч/г, а плотность энергии 1108 Втч/кг; аналогичные характеристики для реакции (10) будут составлять $E^\circ = 2,33$ В, теоретическая емкость 689 мАч/г, а плотность энергии 1605 Втч/кг [38]. Помимо этого, продуктом разряда также может быть $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующийся в результате наличия воды в электролите и негативно влияющий на работу ячейки [40]. Кроме того, большинство используемых жидких электролитов склонны к реакции с натрием, разложению и взгоранию, поэтому оптимальным решением данных проблем является использование твердых электролитов [38]. В качестве катода Na-O₂ ячейки используются пористые материалы, конструкция которых должна предусматривать доступность кислорода без закупорки пор во время разряда [38].

Высокотемпературные натрий-серные источники тока были разработаны еще в 1960-х годах. В качестве анода было предложено использовать жидкий натрий, а в качестве катода — жидкую серу. Для функционирования данной системы требуется внешний источник тепла в связи с необходимостью поддержания высокой температуры (300 °C) эксплуатации [42]. В основе работы Na-S аккумулятора лежат следующие химические реакции:





{13}

Несмотря на относительно высокую ионную проводимость (0,1 См/см), данные источники тока обладают рядом недостатков, связанных со стоимостью производства и проблемами безопасности [43].

1.2. Металлический анод. Проблемы и предполагаемые механизмы электроосаждения щелочных металлов

Литиевый анод является важным компонентом пост-литий-ионных систем, так как в отличие от Li-ионных аккумуляторов положительный электрод Li-металлического аккумулятора изначально не содержит литий. Поэтому для функционирования данных устройств критически важно использовать литий-содержащий анод, на роль которого идеально подходит металлический литий. То же самое справедливо и для Na-металлического аккумулятора.

Вместе с тем, ряд проблем в таких системах относится именно к металлическому аноду. Лучшее понимание процессов на данный момент достигнуто для литиевого анода, однако металлический натрий, по-видимому, обладает всеми теми же проблемами, что и литий.

1.2.1. Общая характеристика процессов электроосаждения щелочных металлов

Первые неперезаряжаемые неводные литий-ионные источники тока стали доступны в продаже с 1960-х годов [44,45]; наряду с этим развивались идеи создания перезаряжаемых аккумуляторов. В начале 1970-х было предложено использовать сульфиды переходных металлов в качестве катодных материалов. Так, в 1974-м году Стенли Уиттингем запатентовал устройство с катодом TiS_2 [46], а следом были выпущены аккумуляторы Molicell с катодом Mo_2S и анодом из металлического лития [47]. Использование литиевого анода приводило к частым коротким замыканиям устройств с последующим возгоранием. А после открытия анодных материалов, в которые также возможна интеркаляция лития, и создания перезаряжаемого аккумулятора (современные литий-ионные аккумуляторы) [48,49] от идеи использования литиевого анода в перезаряжаемых источниках тока временно отказались.

Возвращение к идеи использования литиевого анода связано с перспективой создания устройств с лучшими энергетическими характеристиками чем у литий-ионных аккумуляторов, чему посвящен предыдущий раздел. Но проблемы безопасности и циклической устойчивости таких устройств все еще не решены.

Проблемы с использованием литиевых металлических электродов в перезаряжаемых источниках тока вызваны тем, что в процессе заряда на литиевом электроде образуются разнообразные структуры, состоящие из анизотропных частиц, причем осадки обладают

чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности. Кроме того, что это может приводить к необратимой потере емкости устройства из-за побочных реакций с электролитом, газообразные продукты этих реакций создают пожароопасную ситуацию, а анизотропные формы роста могут провоцировать возгорание или взрыв за счет того, что они создают короткое замыкание, достигая противоположного электрода.

Ранее проблему потери морфологической стабильности лития в процессе осаждения связывали с дендритообразованием. Образование и рост дендритов в процессе электроосаждения наблюдаются во многих металлах и этот процесс хорошо изучен и описан [50], поэтому изначально в случае лития проблема также стала известна как проблема литиевых дендритов. Но более поздние исследования показали, что наряду с дендритами литий может формировать осадки других форм. Методы визуализации с достаточно высоким разрешением, такие как РЭМ и ПЭМ, показывают, что литиевые осадки обычно состоят из тонких игл (вискеров) и частиц размером ~ 100 нм. Термин «вискеры» впервые встречается в работе Ямаки и др. при описании литиевых нитевидных структур диаметром ~ 100 нм. У таких осадков не наблюдается регулярного фрактального ветвления, характерного для дендритов; наоборот, изгибы и ветвления вискеров носят случайный характер [51].

С использованием методов криоэлектронной просвечивающей микроскопии было установлено, что такие вискеры монокристалличны, имеют постоянное поперечное сечение по всей длине и без какой-либо определенной кристаллографической огранки боковой поверхности [52]. Кроме того, было установлено, что разнообразные формы осадков лития (отдельные иглы [53,54], древовидные, кустовидные [55] или мохообразные формы) также состоят из изогнутых игл, то есть не относятся к дендритным кристаллам. Разница между дендритами и вискерами заключается не только в морфологии, но и в механизмах их формирования. Процесс роста отдельного вискера отличается от дендритного: рост дендрита предполагает достраивание в конце ветви, т.е. на фронте кристаллизации, в условиях больших пресыщений – градиентов движущей силы (концентрации или температуры), а вискеры в большинстве случаев растут от основания [56,57], что и наблюдалось в случае металлического лития. В дополнение к прикорневому росту наблюдалось осаждение лития на боковую поверхность вискера, т.е. его утолщение [58]. Это наблюдение подтверждает возможность смены режимов осаждения в различных условиях (плотность тока, протекший заряд).

1.2.2. Предлагаемые механизмы неоднородного электроосаждения

За время активного исследования литиевого анода было предложено несколько моделей образования и роста анизотропных структур в литиевых осадках. Поскольку неоднородное

электроосаждение может быть обусловлено неоднородным массопереносом или скоростью реакции, предложенные механизмы можно разделить на три группы, соответствующие трем фазам, в которых происходит массоперенос ионов или атомов лития: электролит, пассивирующий слой SEI и непосредственно электрод.

Массоперенос ионов лития в электролите обусловлен диффузией и электромиграцией. В процессе электроосаждения вблизи поверхности электрода возникает диффузионный слой с градиентом концентрации ионов лития. В этом случае концы анизотропных форм роста находятся в слое раствора с концентрацией активных ионов выше, чем у поверхности электрода [59]. Помимо этого, поверхность фронта кристаллизации характеризуется большей кривизной и плотностью линий напряженности электрического поля, что способствует электромиграции ионов лития в эту область [59]. В рамках этой модели было предложено экранировать литиевые осадки путем добавления неэлектроактивных катионов [59], но последующие исследования показали неэффективность подавления токов электромиграции в процессе образования и роста анизотропных литиевых структур [60]. Подобный механизм предполагает именно дендритный рост, что противоречит более поздним подробным наблюдениям морфологии литиевых осадков. Тем не менее, вероятно, что описанные факторы могут влиять на формирование осадков в определенных условиях.

Пассивирующий слой SEI образуется на электроде в результате химического взаимодействия лития и электролита. Химический состав SEI зависит от используемого электролита, но во всех случаях можно выделить две фазы SEI: неорганическую, состоящую преимущественно из оксида лития и литиевых солей неорганических кислот, и органическую, состоящую из алкилкарбонатов, полиолефинов и продуктов радикальной полимеризации [61–63]. Также в процессе электроосаждения лития меняется форма поверхности электрода, в результате чего пассивирующая пленка растрескивается и образуются области, осаждение в которые наиболее выгодно из-за их более низкого электрического сопротивления [64]. Но само по себе образование трещин не может объяснить образование монокристаллических вискеров взамен дендритов. Кроме того, прикорневой рост (встраивание атомов в основание вискера) был бы энергетически невыгоден из-за толстого SEI на подложке [60]. Стоит отметить, что поверхность вискера также покрыта слоем SEI (вторичный SEI), в котором тоже имеются трещины, в связи с чем логично было бы ожидать рост новых «ветвей» на уже имеющихся вискерах, однако в эксперименте такого поведения не наблюдалось [65].

Согласно ряду работ по исследованию механизма образования и роста литиевых вискеров, ключевую роль играют процессы массопереноса внутри электрода. Ямаки и др. показали, что литиевые нитевидные кристаллы растут от основания, так же, как и оловянные вискеры, а морфология кончиков в процессе электроосаждения остается неизменной, что легло в основу

механизма роста литиевых дендритов, как механизма снятия напряжения [51]. Согласно механизму, предложенному на основе этих наблюдений, литий, осаждаясь под «жесткий» слой SEI, создает там механическое напряжение, и, подобно жидкости, выталкивается через трещины в SEI, формируя вискеры. Описание лития как вязкой среды впоследствии критиковалось, однако эти наблюдения показали, что литиевые вискеры растут от основания. Развивая эту идею, были предложены другие механизмы, приводящие к росту литиевых игл от основания. Одна из предложенных теорий основывается на механизме, который ранее был предложен для описания процесса образования оловянных вискеров. На слоях чистого олова, нанесенных на медную подложку, иногда начинают расти тонкие вискеры. Оказалось, что причина роста этих вискеров – диффузия меди в слой олова по границам зерен. Эта диффузия создает механическое напряжение в олове, которое снимается за счет диффузии атомов олова по границам зерен к основанию других зерен, лежащих вблизи поверхности. Атомы олова достраивают эти зерна на наклонных границах, что приводит к их последовательному одномерному росту и формированию вискеров. Необходимым условием этого процесса является существование наклонных границ зерен, которые выступают в роли источника градиента напряжения по отношению к вертикальным границам [66]. Важной чертой этого механизма является то, что ключевая роль отводится массопереносу исключительно в слое металла, поскольку в случае олова такие вискеры растут в вакууме или воздухе. Аналогичный механизм был предложен и для формирования литиевых вискеров, где создание механического напряжения объясняется электроосаждением атомов лития под жесткий слой SEI [67]. Применимость модели роста оловянных вискеров к случаю лития представляется весьма обоснованной ввиду их схожих качеств: наличия пассивирующего слоя на поверхности и низкой температуры плавления ($T_{Li} \approx 181^{\circ}C$ и $T_{Sn} \approx 232^{\circ}C$). При этом, наличие пассивирующего слоя на поверхности олова отмечается как необходимое условие роста вискеров.

Согласно механизму, предложенному для роста вискеров на металлическом литии, атомы лития осаждаются под SEI, в результате чего в электроосажденном слое накапливается механическое напряжение. Наличие такого напряжения было продемонстрировано напрямую и проявлялось в деформации тонкого токосъемника. Аналогичным образом эти атомы перемещаются к основаниям зерен, лежащих вблизи поверхности, из которых и формируются металлические вискеры.

Возникновение напряжения в слое металла при электроосаждении является весьма распространенным явлением, характерным для большинства металлов. Напряжение, возникающее в тонкой пленке электроосаждаемого металла, зависит от нескольких кинетических факторов, таких как скорость осаждения, скорость диффузии и эволюция формы фронта кристаллизации [68]. Возникающие напряжения можно условно разделить на 2 типа. В первом

случае растягивающее напряжение в тонких пленках осаждаемого металла остается постоянным или увеличивается по мере увеличения толщины пленки, и не ослабевает даже в случае прекращения роста. При напряжении второго типа пленка осаждаемого металла показывает переход от растягивающего к сжимающему напряжению при увеличении толщины пленки с последующей релаксацией, если рост прерывается. Кроме того, было показано, что размер зерен также влияет на эволюцию напряжения, а именно – на скорость релаксации напряжения при прерывании осаждения пленки металла [69,70]. Хоффман предложил механизм, учитывающий энергию создания границ зерен между островками осаждаемого металла и их упругую деформацию. Согласно этому механизму, если изменение (уменьшение) межфазной энергии больше изменения (увеличения) энергии деформации, то соседние островки будут объединяться и образовывать новые границы зерен [71].

Более тщательное изучение процесса осаждения лития на медный токосъемник также показало возникновение сжимающего напряжения [67]. В данной работе была предложена более подробная модель механизма роста вискеров, вызванного напряжением (Рисунок 1.2). Дальнейшее изучение роста нитевидных осадков лития на литиевом электроде показало, что рост дендритов под действием сжимающего напряжения вызван несколькими факторами: во-первых, снятием напряжения, вызванного нанесением пленки лития на поверхность электрода с высокой атомной подвижностью и чрезмерным внедрением атомов в границы зерен; во-вторых, пассивацией поверхности слоем SEI, препятствующим релаксации напряжений; в-третьих, наличием поверхностных дефектов, являющихся источниками вакансий, что способствует стоку атомов лития в эти дефекты и образованию вискеров; в-четвертых, чрезвычайно высоким коэффициентом диффузии лития при комнатной температуре [67].

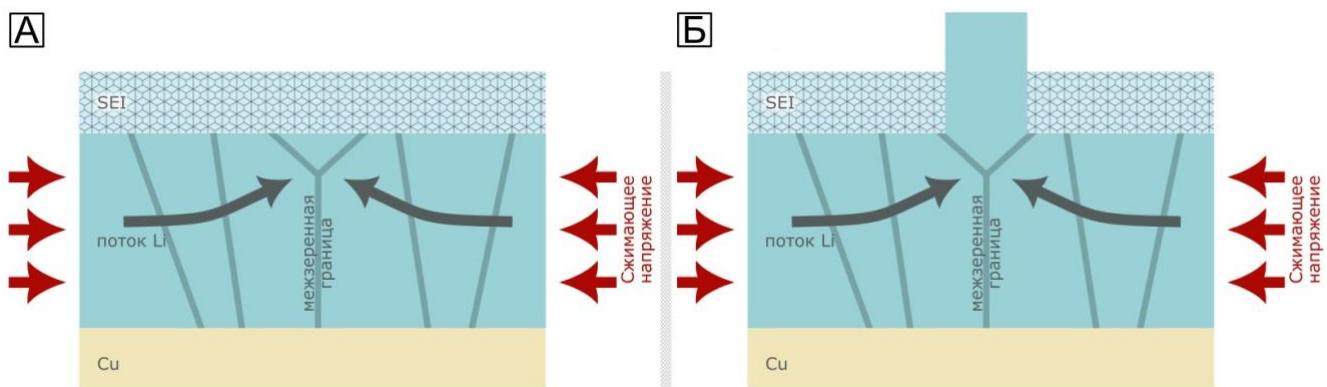


Рисунок 1.2. Схематическое изображение механизма роста литиевого вискера, вызванного сжимающим напряжением внутри электрода. Адаптировано из [67]

Процесс образования и роста литиевого вискера был детально изучен методом *in situ* АСМ-ПЭМ, в результате чего авторам эксперимента удалось показать то, каким образом

морфология литиевого вискера зависит от механического напряжения. При приложении механического напряжения к растущему литиевому вискеру через кантителевер ACM было обнаружено, что в зависимости от величины напряжения вискер может демонстрировать текучесть, образование перегибов и прекращение роста (Рисунок 1.3) [72]. Помимо этого, эксперимент с применением *in situ* ACM-ПЭМ позволил подробно изучить три стадии эволюции литиевого вискера: зарождение литиевых кристаллов сферической формы, рост вискера в длину и прекращение роста [73].

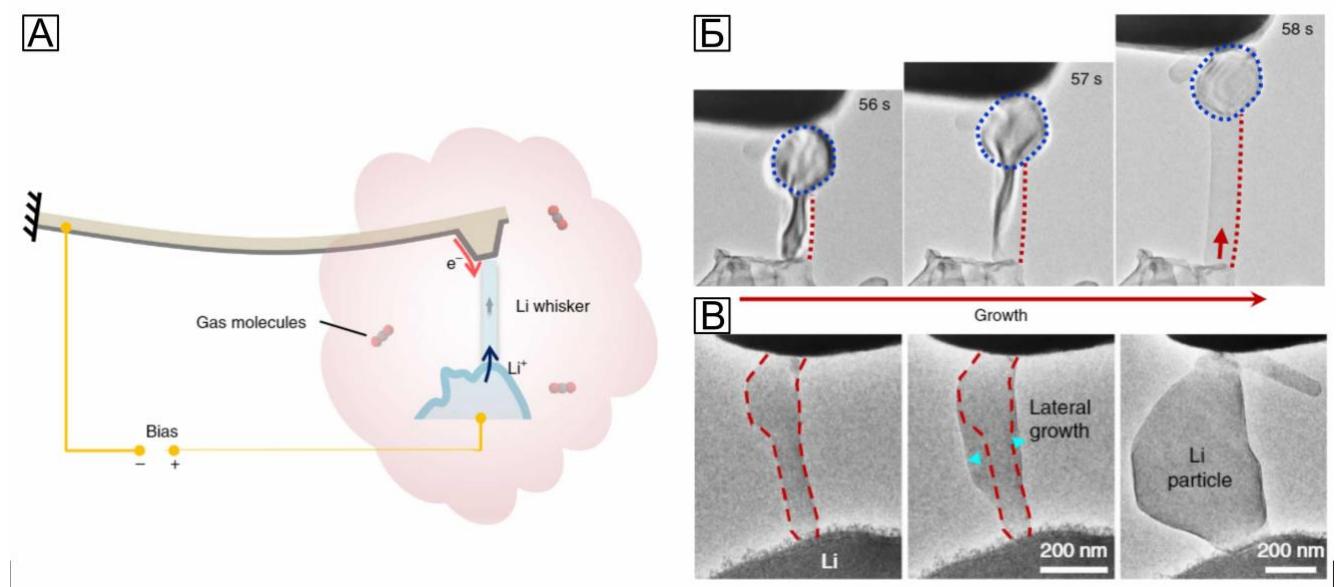


Рисунок 1.3. Эксперимент по осаждению лития в камере ПЭМ с использованием кантителевера ACM. а) Схема проведения эксперимента: подвели кантителевер ACM с металлическим покрытием к металлическому литию и приложили напряжение для переосаждения лития. б) Последовательные снимки процесса роста вискера. [72]

1.2.3. Особенности роста натриевых вискеров

Осаждение натрия на натриевый металлический электрод связано с теми же проблемами, что и в случае лития: поверхность электрода быстро теряет морфологическую стабильность, образуя вискеры и дендриты, что приводит к потере функциональных компонентов на образование пассивирующего слоя SEI, и следовательно, потере емкости ячейки [74]. Наблюдаемая морфология осадков на металлическом натрии схожа по структуре с осадками лития: в зависимости от условий проведения эксперимента были показаны мшистые и игольчатые структуры [75,76], а также дендриты. Вместе с тем имеются различия в химических и физических свойствах Na и Li, (например, различные механизмы реакций металла с карбонатными электролитами, более низкая температура плавления Na и более низкое значение твердости Na), что, возможно, приводит к различиям в механизме электроосаждения. Кроме того,

механические свойства SEI, образующегося на металлическом электроде и играющего важную роль в процессе электроосаждения, также различны для Na и Li: эксперименты по изучению SEI методом АСМ показали, что пассивирующий слой на натрии механически менее прочный и стабильный, чем на литии; а органические компоненты натриевого слоя SEI не склонны к полимеризации, в отличие от аналогичных компонентов в SEI на литии [77]. Менее стабильный SEI может способствовать развитию натриевых вискеров по механизму поверхностного роста [78]. Так что однозначного ответа на вопрос возможности применения одной модели кристаллизации для Li и Na пока нет.

Для натрия было проведено аналогичное *in situ* исследование при помощи АСМ-ПЭМ [79]. В камере просвечивающего электронного микроскопа в атмосфере CO₂ к образцу натрия, покрытому естественной пленкой карбоната натрия, был подведен электрод из углеродной нанотрубки. При этом натрий выполнял роль противоэлектрода, а слой карбоната выступал в роли твердого электролита. Эксперимент показал рост изотропных частиц, или вискеров, на конце углеродной нанотрубки. Так же, как и в аналогичном эксперименте с литием, эксперимент показал, что атомы натрия перемещаются не только в слое твердого электролита, но и в пределах самого слоя электроосажденного натрия, предположительно по поверхности. Это приводит к достраиванию частицы не только в точке контакта с источником ионов натрия, но и на боковых поверхностях, обращенных к вакууму. Эти эксперименты показывают, что как в литии, так и в натрии, морфология электроосажденных осадков в большой степени определяется массопереносом в пределах электрода, который может быть сопоставим по скорости с массопереносом в электролите [79]. Схожее поведение двух металлов дает основание предположить, что в обоих случаях непланарное осаждение можно объяснить одним механизмом. При этом некоторые различия в морфологии – натрий показал большую склонность к формированию изотропных частиц, в то время как литий к росту вискеров – свидетельствуют о возможной роли различий в механических и транспортных свойствах.

1.2.4. Роль слоя SEI в процессах электроосаждения лития

Как уже было показано выше, наличие и свойства пассивирующей пленки SEI на металлическом электроде (Li, Na) является важным фактором, влияющим на эволюцию поверхности электрода при электроосаждении. Стоит отметить, что избежать наличия пассивирующего слоя на литии не удается даже в условиях сверхвысокого вакуума [80], так как пассивирующая пленка образуется вследствие высокой реакционной способности щелочных металлов и состоит из смеси продуктов взаимодействия металла с компонентами атмосферы и/или электролита. В связи с этим компоненты пассивирующей пленки варьируются в

зависимости от условий эксперимента и состава электролита. SEI характеризуется наличием двух слоев – неорганического, более плотного и прилегающего непосредственно к металлу, и органического, более рыхлого и граничащего с электролитом (Рисунок 1.4). По-видимому, такая структура возникает из-за того, что органические соединения неустойчивы по отношению к восстановлению литием. Даже карбонат лития восстанавливается металлическим литием с образованием оксида и карбида [81]. Неорганический слой состоит преимущественно из оксида, гидроксида, нитрида, карбида, карбоната, и галогенидов металла; в то время как органический слой состоит из алкилкарбонатов, полиолефинов и продуктов радикальной полимеризации. При помощи криогенной микроскопии удалось непосредственно увидеть микрокристаллические компоненты неорганического слоя SEI на литии, образующие мозаичную структуру [82].

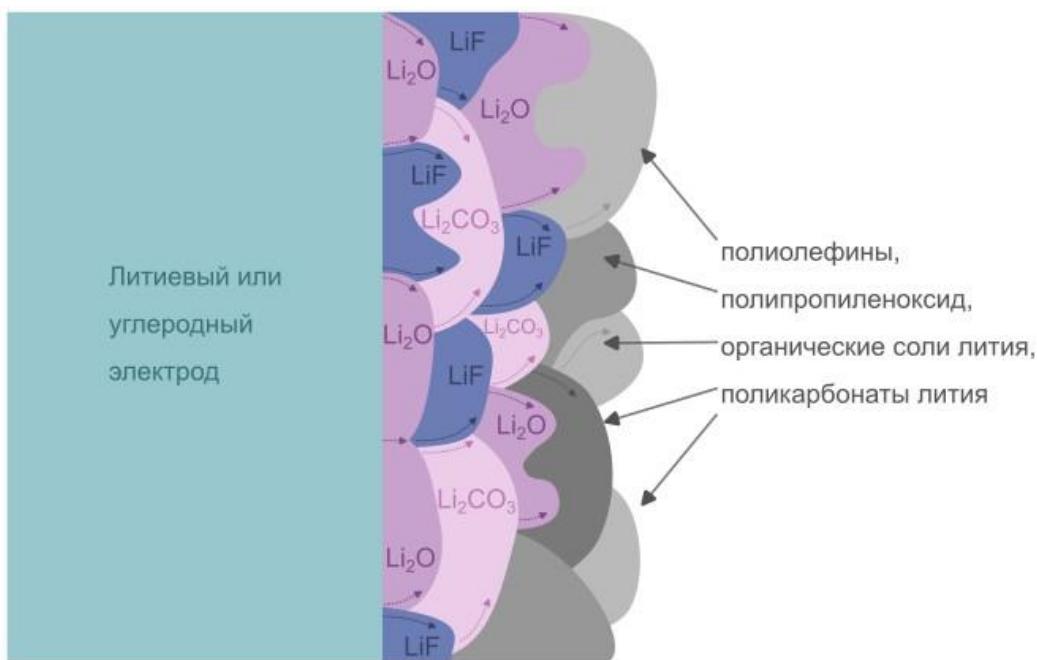


Рисунок 1.4. Схематическое изображение пассивирующего слоя SEI. Адаптировано из [83]

Изучение транспортных свойств SEI затруднено в связи с его сложной структурой и неоднородным составом. Тем не менее, ионная проводимость пассивирующего слоя является ключевым параметром в эволюции морфологии поверхности лития во время электроосаждения [84]. Объемная ионная проводимость отдельных компонентов SEI чрезвычайно низкая ($\sim 10^{-9}$ См/см у Li_2O и LiF), в то время как ионная проводимость на границе раздела различных компонентов гораздо выше ($\sim 10^{-4}$ См/см на границе между Li_2O и LiF), что указывает на более быстрый транспорт ионов лития по границам зерен SEI. По различным оценкам, ионная проводимость SEI варьируется в диапазоне $10^{-4} - 10^{-12}$ См/см. Ионная проводимость ключевых неорганических компонентов по различным оценкам составляет: $\sigma(\text{LiF}) \approx 6,0 \cdot 10^{-6} - 5,2 \cdot 10^{-10}$ См/см [85,86], $\sigma(\text{Li}_2\text{CO}_3) \approx 6,7 \cdot 10^{-8}$ См/см [87], $\sigma(\text{Li}_2\text{O}) \approx 10^{-9} - 10^{-12}$ См/см [88], $\sigma(\text{Li}_3\text{N}) \approx 10^{-4}$ См/см [89].

См/см [89]. Рыхлый органический слой включает в себя жидкий электролит, поэтому ионная проводимость в нем сравнима с проводимостью электролита и значительно выше, чем в неорганическом слое [84].

Механические свойства SEI также оказывают непосредственное влияние на образование вискеров в процессе электроосаждения. Известно, что неорганический слой SEI склонен к образованию трещин при изменении объема электрода во время циклирования, что является благоприятным условием для развития вискеров и образования «мертвого лития» [84]. Существует множество подходов, позволяющих улучшить механические свойства пассивирующей пленки, которые будут рассмотрены более подробно в следующем разделе.

1.3. Пути решения проблем, связанных с непланарным осаждением

Известно несколько подходов к решению проблемы непланарного осаждения (Рисунок 1.5), разработанных на основании существующих представлений о механизмах осаждения, либо экспериментально, путем проб и ошибок [90].

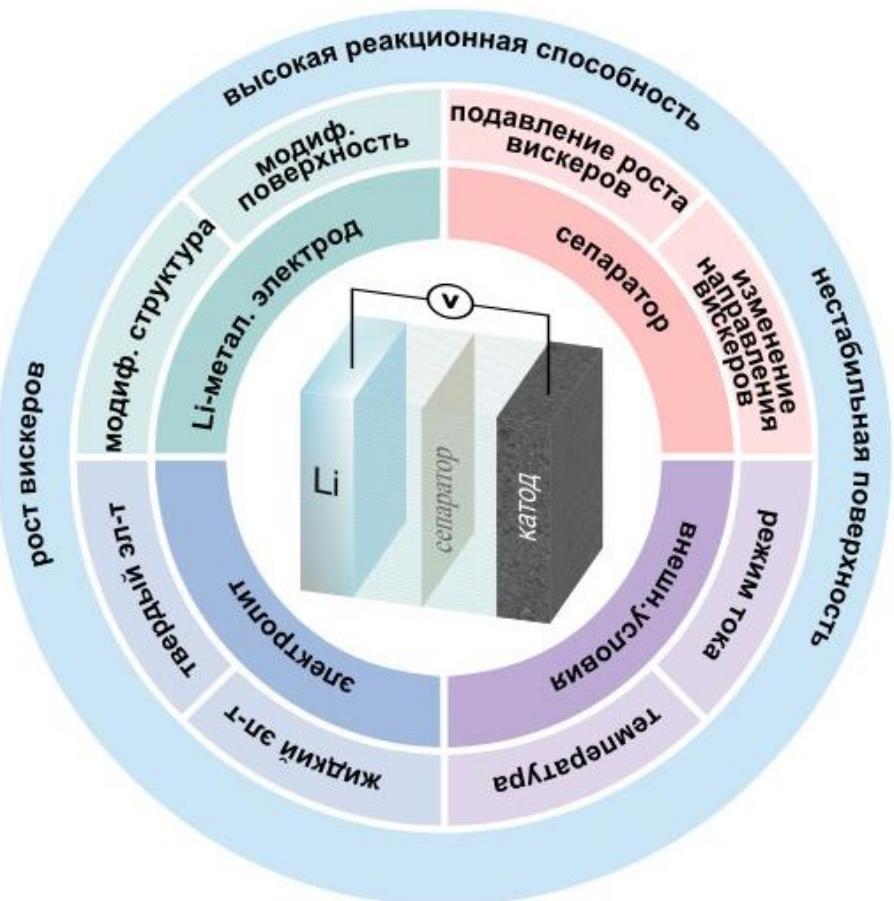


Рисунок 1.5. Схематическая иллюстрация проблем Li-металлических аккумуляторов и возможных путей решений. Адаптировано из [90]

1.3.1. Оптимизация состава электролита

Ряд работ посвящен исследованию влияния состава раствора электролита на морфологию осадков [91]. Классическими и наиболее распространенными электролитами для металл-ионных аккумуляторов являются растворы солей в аprotонных эфирных растворителях (этиленкарбонате, пропиленкарбонате, диметилкарбонате, диэтилкарбонате и пр.). Широкое распространение такие растворы получили ввиду их устойчивости к окислению катодом и достаточной растворимости солей щелочных металлов (например, LiPF_6 , LiBF_4 , LiTFSI и др.) [91]. К сожалению, данные электролиты не подходят для применения в ячейках с металлическим (Na , Li) электродом, так как ухудшают электрохимические характеристики анода, приводят к потере его морфологической стабильности и потенциальной опасности использования устройства в целом. В качестве основных методов модификации состава электролита рассматривают использование высоких концентраций литиевых солей, специфические растворители и добавки для формирования устойчивого пассивирующего слоя с улучшенными свойствами.

Одним из наиболее распространенных решений данной проблемы является использование добавок, формирующих сплошной и более устойчивый пассивирующий слой на аноде, который мог бы препятствовать реакции основных компонентов электролита с щелочным металлом. Например, широко применяется добавка фторэтиленкарбоната для формирования фторидного SEI, который является более химически стабильным, чем обычные компоненты SEI, что позволяет решить проблему расходования электролита и улучшает электрохимические характеристики ячейки [92]. Тем не менее фторидный пассивирующий слой склонен к растрескиванию и не решает проблему роста дендритов и вискеров. Другой добавкой к электролиту, улучшающей стабильность литиевого анода, является использование LiNO_3 , что влияет на морфологию осадков – вместо вытянутых игл образуются сферические частицы [93].

В дополнение к добавкам, замена основных компонентов электролита, например, растворителя, также является эффективной стратегией влияния на слой SEI. В частности, возможным методом является использование раствора на основе ацетонитрила с добавкой виниленкарбоната. Такой раствор приводит к образованию поликарбонатной пассивирующей пленки на поверхности электрода, улучшая ее стабильность [94]. Аналогичный результат получается при использовании в качестве растворителя циклического эфира виниленкарбоната, который содержит двойную связь и легко полимеризуется на металлическом аноде с образованием стабильного и прочного SEI с высокой ионной проводимостью [95].

Обычно растворы электролитов содержат $\sim 1,2$ М соли. Существует также концепция «концентрированных электролитов», концентрация соли в которых превышает 3 М [96].

Основными преимуществами таких электролитов являются высокая устойчивость к окислению, высокая термическая стабильность, низкая летучесть и высокое значение числа переноса. Положительное влияние на морфологическую стабильность литиевого электрода высококонцентрированного электролита зависит от выбора соли — известно, что соли типа LiFSI способствуют подавлению литиевых вискеров, а LiPF₆ и LiBF₄ не могут стабилизировать литиевый анод даже при высоких концентрациях. Недостатками высококонцентрированных электролитов, препятствующими их широкому применению, являются относительно низкая ионная проводимость (в сравнении с классическими электролитами), высокая вязкость, плохая смачиваемость и высокая стоимость.

1.3.2. Создание искусственных покрытий на аноде

Как было показано ранее, стабильный SEI может значительно улучшить электрохимические свойства ячейки и продлить срок службы устройства. Помимо добавок к электролиту, влияющих на состав и структуру пассивирующей пленки, существуют методики формирования искусственного SEI, такие как технология осаждения атомных слоев (ALD), технология осаждения молекулярных слоев (MLD), магнетронное распыление, центрифугирование (spin coating) и литье. В зависимости от выбранной методики толщина искусственного SEI может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрометров, а пленка может быть как мягкой (в случае формирования органической пленки), так и жесткой (неорганической). Например, положительным примером искусственного SEI является мембрана из литий-полиакриловой кислоты (LiPAA). Благодаря высокой эластичности и стабильности полимера LiPAA, гибкий SEI может адаптироваться к деформации металлического анода во время электроосаждения/растворения, тем самым уменьшая возникновение побочных реакций и подавляя рост дендритов [91]. Несмотря на очевидное положительное влияние искусственных пленок SEI на электрохимические свойства ячеек с металлическим электродом, механизм этого влияния на микроуровне не совсем ясен, а механическая стабильность пленок SEI все еще недостаточна для длительного циклирования.

1.3.3. Использование твердых электролитов

Высокая реакционная способность лития по отношению к любым жидким электролитам естественно приводит к идее замены их твердыми электролитами. Кроме того, твердый электролит механически препятствует прорастанию вискеров и дендритов до противоположного

электрода. Несмотря на большое разнообразие твердых электролитов, их можно классифицировать по составу на неорганические, полимерные и композитные.

Неорганические твердые электролиты представляют собой керамические оксидные материалы со структурами: перовскит ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$), NASICON ($\text{Na}_x\text{Zr}_2\text{Si}_y\text{P}_z\text{O}_{12}$; $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; LATP, LAGP) и гранат (общая формула — $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); а также сульфидные материалы ($\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$) [97–101]. Многие из них характеризуются высокой ионной проводимостью (до 10^{-3} См/см при комнатной температуре), химически и термически устойчивы, не воспламеняются. Основными недостатками таких электролитов являются механическая хрупкость и плохой межфазный контакт электрод-электролит.

Полимерные твердые электролиты — ион-проводящие материалы, представляющие собой комплекс полимерной матрицы и соли. В качестве полимерной матрицы чаще всего используется высокомолекулярный полиэтиленоксид ($M_w(\text{ПЭО}) = 500 - 5000$ тыс. а.е.м.), ионная проводимость комплекса которого зависит от структуры и количества выбранной соли, но не достигает более 10^{-5} См/см при комнатной температуре, что на порядки уступает значениям проводимости твердых неорганических и жидких электролитов. Основными достоинствами электролита на основе ПЭО, как и большинства других полимерных электролитов, является лучший контакт электрод/электролит по сравнению с неорганическими твердыми электролитами и более высокая устойчивость к воспламенению, чем у жидких электролитов. Существует множество подходов для повышения проводимости полимерного электролита. Основные из них — выбор полимерной матрицы, выбор соли, подбор пластифицирующих добавок, добавление низкомолекулярного электролита (гель-полимерные электролиты), выбор методики (из раствора или литьем) и температурных режимов приготовления полимерной пленки [102–104]. К сожалению, большинство полимерных пленок с высокой ионной проводимостью характеризуются механическими свойствами, неподходящими для применения их в готовых устройствах. К тому же, наличие химически полярных функциональных групп полимерной матрицы или низкомолекулярных органических добавок в электролите снижает устойчивость пленки в контакте с электродом из щелочного металла.

Кроме вышеупомянутых добавок к полимерным композициям существуют также и керамические наполнители, помогающие улучшить проводимость пленки за счет снижения температуры стеклования полимера. Керамические наполнители делятся на активные (ион-проводящие) и пассивные (непроводящие) [105]. Ожидается, что активные наполнители будут непосредственно участвовать в ионном транспорте, поэтому в качестве таких наполнителей чаще всего используются порошки неорганических твердых электролитов (например, LATP). Среди непроводящих наполнителей используются оксиды алюминия, магния или кремния. Они

увеличивают долю аморфной (проводящей) фазы полимерной матрицы, что способствует повышению ионной проводимости пленки.

1.3.4. Модификации сепараторов

К разработкам сепаратора, способного предотвратить короткое замыкание, относятся: создание покрытий, меняющих направление роста дендрита; повышение ионной проводимости сепаратора; изменение механических свойств сепаратора.

Сепаратор играет важную роль в работе аккумулятора, выполняя функции физического разделения электродов при сохранении высокой ионной проводимости среды между ними. Коммерческие сепараторы, используемые в Li-ion повсеместно, не выполняют функции защиты устройства от дендритов и вискеров, что мешает их использованию в Li- или Na-металлических ячейках.

Одной из модификаций сепаратора, способного предотвратить короткое замыкание, является нанесение покрытий на поверхность сепаратора, меняющая направление роста дендритов. К таким покрытиям относятся функционализированные углеродные наночастицы [106] или ультратонкая пленка меди [107], нанесенные на сепаратор со стороны литиевого анода. В таком случае, дендриты начинают расти не только от анода, но и от сепаратора, навстречу друг другу, что провоцирует последующее осаждение лития в горизонтальном направлении — вдоль сепаратора, а не через него.

Другим способом торможения роста дендритов является повышение ионной проводимости сепаратора, что способствует быстрому переносу ионов. Например, композитный сепаратор с использованием кремний-полиакриловой кислоты (Si-PPA) [108]. В результате осаждения лития образуется слой Li/Si-PPA, который является отличным проводником лития, улучшает ионную проводимость сепаратора и тем самым подавляет рост дендритов.

1.3.5. Поиск оптимальных условий осаждения

Обеспечить морфологическую стабильность литиевого анода, не прибегая к модификациям компонентов ячейки, можно также путем подбора оптимальных внешних условий осаждения [97]. К наиболее важным параметрам работы ячейки относятся плотность тока и температура.

Экспериментальные и теоретические исследования указывают на влияние режима заряда и плотности тока на рост дендритов. Была доказана эффективность импульсного заряда в установлении равномерного распределения концентрации ионов между электродами [109,110], а

также возможность подавления литиевых дендритов соответствующей частотой импульсов [111]. Кроме того, было показано влияние формы подаваемого тока на циклические характеристики заряда ячейки: импульсы тока синусоидальной формы позволяли произвести большее количество циклов работы ячейки (250 циклов), чем при токе прямоугольной формы (163 цикла) [112].

С другой стороны, важную роль играет плотность тока: при плотности тока <1 мА/см² дендриты образуются с трудом [113]. Однако, повышение плотности тока не всегда способствует росту дендритов. Например, при более высокой плотности тока (~ 15 мА/см²) миграция лития по поверхности значительно ускоряется, образуя слоистую структуру без дендритов [114]. Результаты моделирования показали, что барьер электрохимической реакции лития меньше, чем диффузионный барьер, в результате чего высокий ток самонагрева замедляет дендритообразование [115].

Температурный режим влияет на толщину SEI, морфологию литиевых осадков и время их образования. Толщина SEI монотонно растет с повышением температуры [116]. Исследования влияния низких температур (-80 °C) показали, что перенапряжение нуклеации лития увеличивается с понижением температуры, что приводит к меньшему критическому размеру зародышей [117]. А при повышенной температуре (60 °C) размер зародышей нуклеации, наоборот, растет вместе с плотностью осаждения лития [118], позволяя продлить работу симметричных литиевых ячеек более чем в 2 раза по сравнению с аналогичным экспериментом при комнатной температуре. Такой результат объясняется уникальным механически стабильным SEI, сформированным при высокой температуре [119]. Таким образом, более высокая температура циклирования приводит к более низкому перенапряжению, увеличению радиуса зародышеобразования и более низкой плотности зародышеобразования, что предотвращает потерю морфологической стабильности литиевой поверхности.

1.3.6. Модификация структуры электрода

С развитием представлений о влиянии массопереноса внутри металлического электрода выросло число методик, позволяющих влиять на структуру литиевого электрода. К ним относятся закалка, добавление примесей или сплавление с другими металлами, изменение формы электродов — создание пористых материалов. Изменение структуры электрода позволяет избежать или минимизировать механическое напряжение, которое формируется в осаждаемом слое [68].

Пористые 3D-структуры анода могут быть созданы из углеродных материалов [120], полимеров (PMF) [121], и на основе металлического каркаса [122]. Пористые материалы анода

можно разделить на проводящие и непроводящие. К непроводящим относятся матрицы на основе стекловолокна [123] или волокна полиакрилонитрила (ПАН) [124]. Такие матрицы позволяют физически ограничить объемное изменение лития и препятствовать дендритообразованию. Недостатком введения инертных материалов является снижение общей плотности энергии литий-металлических ячеек [122].

Проводящие пористые материалы анода могут не только физически препятствовать объемному расширению лития, но и снизить эффективную плотность тока за счет большой удельной поверхности проводящего каркаса, что способствует подавлению роста дендритов. Литий в такие каркасы вводится путем вливания расплава, методом гальванопокрытия или механическим прессованием [122]. В качестве материалов проводящих каркасов используются углеродные материалы (многослойный графен, углеродные нанотрубки, углеродное волокно), медь (наночастицы, микрочастицы, волокна) и нержавеющая сталь. На практике литий преимущественно осаждается в верхней части каркаса, оставляя внутреннее пространство каркаса не использованным. Это происходит по причине литиофобности материалов каркаса. Для решения данной проблемы каркасы покрываются литиофильными материалами, к которым относятся некоторые металлы (Au, Ag, Zn, Sn), оксиды металлов (TiO₂, Co₃O₄, Cu₂O, ZnO), углеродные материалы с гетероатомом или порфирином, многослойный оксид графена [120]. Например, симметричная ячейка с электродами из медной пены с золотым напылением стабильно работала в ~5 раз дольше чем аналогичная ячейка без напыления [125]. Несмотря на то что большинство предлагаемых каркасов могут выдержать относительно большую плотность тока из-за их большой удельной поверхности, кулоновская эффективность таких ячеек все еще недостаточна для практического применения каркасных анодов.

Аноды из металлических сплавов без лития (Sn-Sb, Sn-Co, Ni-Sn и др.) требуют предварительного нанесения лития, иначе общая плотность энергии ограничивается емкостью катода, поэтому использование металлического лития является более выгодным при условии решения проблем, связанных с его высокой реакционной способностью и склонности к потере морфологической стабильности при заряде. Использование в качестве материала анода сплавов лития с другими металлами позволяет снизить химическую активность анода, но наряду с этим сильно падает и емкость в сравнении с чистым литием.

На данный момент опубликовано большое количество исследований применения различных сплавов лития в качестве анода [126], где в качестве добавок к литию используются магний [127–129], алюминий [130], кремний [131–134], германий [133], олово [133], индий [135], бор [136,137], висмут [138,139], сурьма [133,138,140], натрий [141,142], цинк [143,144], золото[145], серебро [133] и другие металлы. Несмотря на то, что бинарные системы этих элементов с литием (Li-Al, Li-Si, Li-Sn, Li-Ge, Li-Sb и др.) обладают большей теоретической

удельной емкостью, чем графит, электроды на их основе чаще всего показывают довольно низкую производительность из-за структурных изменений в процессе циклирования. Для преодоления этого ограничения были предложены трехкомпонентные литиевые сплавы [146–149], основными недостатками которых является сложность их синтеза и низкая гравиметрическая емкость.

Разнообразие методов синтеза литиевых электродных сплавов велико, наиболее популярными являются сплавление [127,143], электрохимическое литирование [133,144], магнетронное напыление [150] и измельчение (помол) [147]. Каждый метод имеет свои преимущества. Например, методы плавления и помол технологически наиболее просты и дешевы, метод электрохимического литирования применим практически ко всем сплавам, а метод магнетронного напыления позволяет легко варьировать толщину электрода и состав сплавов.

Как было показано в данной главе, на сегодняшний день существует множество подходов, направленных на создание безопасных и конкурентоспособных перезаряжаемых батарей с щелочным металлическим электродом. Несмотря на то что предложенные стратегии оказались эффективными в лабораторных условиях, их реализация на практике остается проблематичной, в основном, потому что предложенные методики не учитывают необходимость их совместимости с уже существующими конструкциями аккумуляторов, производственными процессами и материалами. По-видимому, внедрить новые методы без существенного изменения устоявшейся архитектуры аккумулятора не представляется возможным. Кроме того, механизм роста вискеров, основанный на процессах внутри металлического электрода, был предложен относительно недавно, поэтому большинство методов не учитывает влияние массопереноса внутри электрода и не направлены на снятие напряжения в слое осажденного металла. Создание методики снятия напряжения зависит от понимания механизмов возникновения и накопления напряжения и процессов массопереноса в металлических анодах (Li, Na, K, Zn).

1.4 Механические свойства поликристаллических лития и натрия. Самодиффузия в металлах.

Как было показано ранее, согласно современным представлениям в процессах формирования анизотропных форм роста при электроосаждении лития ключевую роль играет массоперенос в объеме литиевого электрода и его механические свойства. При этом, вопросу диффузии и микромеханики лития и натрия уделяется мало внимания ввиду сложности их

изучения из-за высокой реакционной способности. Тем не менее некоторые сведения в литературных источниках присутствуют, что будет рассмотрено в этой главе.

1.4.1. Механические свойства лития и натрия

Важную роль играют механические свойства электродов из щелочных металлов [151]. Их свойства существенно отличаются от остальных металлов, так как температура эксплуатации аккумуляторов высока относительно температуры плавления Li и Na: при комнатной температуре значения их гомологической температуры (отношение температуры к температуре плавления) составляют 0,66 для Li и 0,8 для Na.

Гомологическая температура играет важную роль для пластической деформации. При значениях гомологической температуры выше 0,5 подвижность атомов в металлах становится достаточно высокой, чтобы играть существенную роль [152,153]. Эксперименты по изучению пластической деформации лития [154] и натрия [151] показали, что в связи с низкой температурой плавления этих металлов, при комнатной температуре большую роль играет быстрая диффузия, которая приводит к подвижным дислокациям и предотвращает деформационное упрочнение этих металлов.

В Таблице 1 приведены значения коэффициента Пуассона ν , модуль упругости E , модуль сдвига G и объемный модуль упругости K для поликристаллических натрия и лития. Эти параметры, наряду с температурой плавления, характеризуют энергию кристаллической решетки, которая для щелочных металлов имеет весьма низкое значение. Значения модулей E , G и K для натрия ниже, чем для лития, что коррелирует с более высокой температурой плавления лития (453 К) по сравнению с натрием (371 К). И наоборот, значение ν должно быть выше для более легкоплавкого материала (при сравнении материалов с одинаковой структурой), что мы и наблюдаем (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнение упругих свойств металлов Na [151] и Li [154]

	E (ГПа)	G (ГПа)	K (ГПа)	ν
Na	4,6	1,7	8,5	0,41
Li	7,82	2,83	11,1	0,38

В таблице 2 приведены результаты измерения предела текучести поликристаллических лития и натрия, полученные разными научными группами при использовании различных методов, а также показатель напряжения n и коэффициент чувствительности к скорости

деформации т. Значения предела текучести Li выше, чем аналогичные значения, полученные для Na, что объясняется более высокой гомологической температурой Na при стандартных условиях.

Для таких легкоплавких материалов, как Li и Na, деформация сильно зависит от скорости приложения напряжения. Эти свойства связаны с процессом электроосаждения: как было показано ранее, при электроосаждении металла в осаждаемом слое создается сжимающее механическое напряжение. Таким образом, процесс деформации щелочных металлов сопоставим с процессом электроосаждения/растворения металла при циклировании, а скорость деформации, соответственно, — со скоростью циклирования (плотностью тока) [155].

Таблица 2. Сравнение пластических свойств лития и натрия

Металл	Ссылка на исследование	Метод	σ_y (МПа) — ($\varepsilon \sim 10^{-3}$)	N	m
Na	[151]	Объемное растяжение	0,19 — 0,28	5,0	0,20
Na	[151]	Объемное сжатие	0,16 — 0,24	—	—
Na	[156]	Наноиндентирование	—	7,2	0,14
Na	[156]	Объемное сжатие	0,17	5,0	0,2
Na	[157]	Объемное сжатие	—	5,0	0,2
Li	[154]	Объемное растяжение	0,73 — 0,81	6,6	0,15
Li	[155]	Объемное растяжение	~ 0,75	6,6	0,15
Li	[158]	Объемное растяжение	0,71	6,6	0,15
Li	[158]	Наноиндентирование	—	6,9	0,14

Механическим свойствам и текучести металлов уделяется большое внимание при разработке твердотельных аккумуляторов, где металл вступает в непосредственный контакт со слоем твердого электролита. Большинство работ, посвященных возникающим механическим

напряжениям в осажденных слоях, рассматривают их в контексте твердотельных аккумуляторов. Но из-за того, что на формирование вискеров в жидкых электролитах также влияют механические свойства и пластическая деформация в металлах, этот аспект также важен и для аккумуляторов с жидким электролитом. В связи с этим, изучение поведения напряжение-деформация в зависимости от скорости деформации играет важную роль для понимания влияния скорости циклирования на поведение металлического анода в реальных условиях эксплуатации. В исследовании [151] показано, что предел текучести и напряжение течения увеличиваются при увеличении скорости деформации, то есть при более высоких скоростях деформации (и, следовательно, плотностях тока) Na становится прочнее и его труднее деформировать. Это означает, что натриевым анодам сложнее поддаваться текучести при более высоких скоростях заряда/разряда, что влияет на морфологическую эволюцию границ раздела металл–твердый электролит. Металлический литий демонстрирует такое же поведение, что может затруднить отток электроосаждаемого металла от границы раздела Li–твердый электролит, что может привести к повышению давления и разрушению электролита. В то же время, при анодном растворении может быть затруднено поддержание контакта металлического электрода с электролитом.

Таким образом, Li и Na ведут себя подобно неньютоновской жидкости, вязкость которой зависит от температуры и скорости деформации, что влияет на возрастание давления (давление Пуазейля) осажденного металла (Li или Na) и на давление, необходимое для того, чтобы заставить осаждаемый металл двигаться в пустоты/поры границы раздела металл–неорганический твердый электролит [74] или к основанию растущих вискеров.

1.4.2. Механизмы пластической деформации и связь с самодиффузией

В зависимости от того, как меняется взаимное расположение атомов при деформации, механизмы деформации можно разделить на три основных группы: смещение, диффузионный и смешанный. Главным образом на то, какой механизм реализуется, влияет температура: при низкой температуре, как правило, преобладает механизм сдвиговой деформации – скольжение дислокаций и деформационное двойникование, а при высокой температуре преобладает диффузионная пластичность [159,160]. Смена механизмов в большей степени определяется гомологической температурой, то есть близостью к температуре плавления материала. Диффузионная пластичность осуществляется за счет переноса индивидуальных атомов. Поскольку атомная диффузия на границах зерен и поверхности обычно существенно выше, кроме температуры на механизм деформации влияет размер характерных элементов системы: для наноразмерных материалов решающую роль может играть диффузионный механизм

деформации [161,162]. Для сдвиговых механизмов пластичности эта тенденция обратная: чем меньше размер составляющих элементов, тем меньше пластичность, поскольку движение протяженных дефектов ограничено размерами зерен (закон Холла-Петча). Таким образом, можно ожидать, что при низкой гомологической температуре переход к наноразмерным частицам будет приводить к упрочнению материала и меньшей пластичности, в то время как при высокой температуре – наоборот, переход к наноразмерам будет приводить к повышенной пластичности. Исследования наноразмерных (от 450 нм до 130 нм) образцов олова [163] показали, что при уменьшении размера образца тенденция к упрочнению (механизм смещения Холла-Петча) сменяется тенденцией к диффузионному смягчению Кобла (обратная зависимость Холла-Петча). Доминирующая роль диффузионной пластичности также была показана для образцов очень маленького размера (~130 нм).

Как упоминалось ранее, литиевые (и натриевые) вискеры как раз представляют собой наноразмерные структуры нитевидной формы, которые достигают 100-500 нм в диаметре [51,72,73]. Щелочные металлы также обладают высокой гомологической температурой, поэтому можно предположить, что натриевые и литиевые вискеры будут склонны к сверхпластичности. Это указывает на отличие механических свойств вискеров от объема металла, а также на то, что пластичное поведение этих металлов также оказывает большую роль в формировании морфологии осадков. При этом, важнейшим механизмом пластичности является диффузионный, рассмотрению которого посвящена следующая глава.

1.4.3. Точечные дефекты и самодиффузия в металлах

Согласно некоторым исследованиям механизма образования и роста литиевых вискеров, ключевую роль играют процессы массопереноса внутри электрода, осуществляющегося за счет миграции точечных дефектов – вакансий и междуузельных атомов. Хотя механизм самодиффузии в объеме щелочных металлов достоверно не известен, большинство исследований Li и Na указывают на решающую роль вакансационного механизма [164]. Температурная зависимость коэффициента диффузии в объеме щелочных металлов подчиняется закону Аррениуса в достаточно широком температурном диапазоне, но начинает существенно отклоняться при приближении к температуре плавления, что свидетельствует о сложном механизме массопереноса и возможном одновременном вкладе различных дефектов. В разных диапазонах температур может меняться как конфигурация дефектов, так и механизм их перемещения. Например, данные коэффициента самодиффузии Li, полученные с использованием термодинамической модели, связывающей диффузионные свойства с объемным расширением решетки и модулем упругости, показывают прекрасную сходимость с

экспериментальными результатами в диапазоне температур вплоть до комнатной (таблица 3). В основе этой модели лежит простой механизм диффузии посредством одиночных точечных дефектов, и согласие экспериментальных данных с расчетами подтверждают доминирующую роль этого механизма. Дальнейшее расхождение в значениях объясняется вкладом дивакансий и более быстрым уменьшением значения объемного модуля упругости (чем при более низких температурах) [165]. Значения коэффициента диффузии Li в правом столбце таблицы 3 получены экспериментально методом ЯМР с применением оптимизированной релаксационно-диффузионной модели [166]. Здесь же показано отклонение температурной зависимости коэффициента диффузии Li выше ~270 К от закона Аррениуса и необходимости применять к описанию этой зависимости моно- и дивакационный формализм Зеегера.

Таблица 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии в твердом литии, полученная из результатов термодинамических расчетов и экспериментально [165, 166]

T, K	D _{расч.} , см ² /с	D _{эксп.} , см ² /с
195	$1,33 \cdot 10^{-15}$	$1,33 \cdot 10^{-15}$
220	$4,34 \cdot 10^{-14}$	$4,60 \cdot 10^{-14}$
238	$3,29 \cdot 10^{-13}$	$3,76 \cdot 10^{-13}$
245	$6,88 \cdot 10^{-13}$	$7,88 \cdot 10^{-13}$
270	$6,99 \cdot 10^{-12}$	$8,29 \cdot 10^{-12}$
294	$4,48 \cdot 10^{-11}$	$5,69 \cdot 10^{-11}$
298	$6,12 \cdot 10^{-11}$	$7,65 \cdot 10^{-11}$
350	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$2,16 \cdot 10^{-9}$
453	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$

На основе данных, полученных с использованием метода изотопной метки ⁶Li, были получены существенно отличающиеся данные. Коэффициент диффузии в образце ⁷D₆ (⁶Li в матрице ⁷Li) при 35,5 °C составил $0,144 \cdot 10^{-9}$ см²/с, а в образце ⁶D₇ (⁷Li в матрице ⁶Li) равен $0,108 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Авторами были рассмотрены три возможных механизма самодиффузии: вакационный, междоузельный и кольцевой (миграция в котором осуществляется за счет междоузельного дефекта в форме гантели) [167]. На основе этих данных о различии

коэффициентов диффузии разных изотопов авторы предположили, что доминирующим механизмом диффузии является движение дефекта в форме гантели.

Экспериментальное изучение диффузионных свойств затруднено еще и тем, что самодиффузия в объеме металла может сильно отличаться от самодиффузии по границам зерен, а также по поверхности. Таким образом, данные о самодиффузии в щелочных металлах, полученные методом изотопной метки, могут быть искажены вкладом границ зерен; метод ЯМР позволяет получать сигнал только с поверхности металла, свойства которой также отличаются от объема. Таким образом, как экспериментальные, так и теоретические данные о самодиффузии щелочных металлов могут существенно различаться в силу этих факторов.

Методом DFT были рассчитаны кривые дисперсии фононов и параметры точечных дефектов в щелочных металлах: Li, Na и K [164]. На основании полученных данных авторы показали, что доминирующим механизмом самодиффузии в данных металлах является вакансационный. В таблице 4 представлены значения энергий образования и миграции вакансий, а также энергия активации самодиффузии. Коэффициент диффузии рассмотренных металлов подчиняется закону Аррениуса на промежутке средних температур. Отклонения от закона Аррениуса при высоких температурах, по-видимому, вызваны вкладом других механизмов, например, дивакансационного. Примечательно, что коэффициент диффузии в натрии при очень низких температурах оказался гораздо выше ожидаемых значений, что может быть объяснено мартенситным переходом, характерным для Li и Na [164].

Таблица 4. Параметры образования и миграции вакансии [164]

	Li	Na	K
$E_{\text{вак.}}^{\text{обр.}}$	0,53 эВ	0,34 эВ	0,30 эВ
$E_{\text{вак.}}^{\text{мигр.}}$	0,055 эВ	0,054 эВ	0,051 эВ
E_a	0,58 эВ	0,39 эВ	0,35 эВ

1.4.4. Самодиффузия на интерфейсе металл-SEI

Как было показано выше, некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о быстрой поверхностной диффузии. Однако, детальному изучению этого явления уделяется достаточно мало внимания в силу экспериментальных трудностей. Принято считать, что в большинстве металлов величина скорости твердотельной самодиффузии наивысшая у поверхности и наименьшая в объеме. Величина скорости самодиффузии по границам зерен

больше объемной, но меньше поверхностной: $D_{\text{объем}} \leq D_{\text{Г3}} \leq D_{\text{повехн}}$, что связано с различным свободным атомным объемом и упругостью решетки на различных интерфейсах. В случае щелочных металлов ситуация усложняется, поскольку, как было показано ранее, на поверхности металлических электродов (Na, Li) всегда присутствует пассивирующий слой, влияющий на механические и электрохимические свойства электрода. Таким образом, в щелочных металлах отсутствует свободная поверхность. Быстрая диффузия вдоль внутренних границ зерен обусловлена их меньшей плотностью (большим свободным объемом) относительно объема металла. Считается, что непосредственно с металлом контактирует плотный неорганический слой, состоящий преимущественно из оксида или фторида лития, который обладает намного большей твердостью, чем металл. Таким образом, можно предположить, что межфазная диффузия на границе металл–оксид будет ниже ввиду большей прочности металл-кислородных связей в оксидах и его (оксида) большей жесткости и упорядоченности. Тем не менее, некоторые исследования указывают на довольно быструю диффузию вдоль границы металл–оксид (относительно значения диффузии в объеме металла).

Как правило, при рассмотрении транспортных свойств интерфейса щелочной металл–SEI все внимание уделяется только транспорту в направлении, перпендикулярном интерфейсу, поскольку именно такой транспорт объясняет перенапряжения при электроосаждении [168,169]. Однако, для морфологии металлического электрода, латеральная диффузия также является чрезвычайно важной, хоть и слабо освещена в литературе. В исследовании [170] показали, что латеральная диффузия по поверхности оксида быстрее объемной. Дополнительный вклад в ускорение диффузии вносит и растягивающее механическое напряжение, возникающее в слое SEI в результате осаждения лития и формирования вискеров.

Быстрая диффузия вдоль интерфейса металл–оксид известна для границы никель–оксид алюминия [171]. Было показано, что скорость диффузии атомов металла вдоль таких интерфейсов, по словам авторов, является удивительно быстрой. Основываясь на результатах моделирования, авторы связывают такое поведение с уменьшением энергии образования дефектов на когерентном интерфейсе металл–оксид, а величина диффузии оказывается сопоставимой с диффузией вдоль некогерентных границ зерен.

В исследовании [172] изучили релаксацию механического напряжения в слое электроосажденной меди, пассивированной различными покрытиями: металлом (кобальтом) и неорганическими соединениями: карбидом кремния, нитридом кремния и карбонитридом кремния. Наименьшее значение скорости релаксации было получено при пассивации металлом, несмотря на то что он является наиболее мягким материалом. Скорость диффузии атомов меди вдоль интерфейса была наибольшая для слоя карбида кремния, и она оказалась на 2 порядка

ниже, чем диффузия по границам зерен, но также на 2 порядка выше, чем по интерфейсу с металлом, и намного выше, чем объемная диффузия.

Таким образом, эксперименты с различными материалами показывают, что скорость диффузии по границе с пассивирующим слоем может быть сопоставима с таковой для границ зерен. Такой механизм массопереноса может быть ключевым в формировании анизотропных форм роста при электроосаждении щелочных металлов. Однако он практически не изучен и нуждается в дальнейшем детальном исследовании.

1.5. Заключение

Разработка литий- и натрий-металлических аккумуляторов является перспективным направлением исследования в сфере энергосистем нового поколения. Как было показано ранее, проблемы, связанные с применением таких аккумуляторов, а именно – проблемы безопасности и устойчивого функционирования таких устройств в связи с ростом вискеров при заряде, остаются предметом активного изучения с применением самых разнообразных подходов. Тем не менее, фундаментальные процессы, провоцирующие потерю морфологической стабильности поверхности Li- и Na-металлических электродов при заряде, остаются малоизученными.

За последние десятилетия было предложено несколько разных и противоречащих друг другу механизмов образования и роста вискеров. Однако не вызывает сомнения, что ключевым аспектом в данном процессе является массоперенос в твердом металлическом электроде.

Ввиду химических и физических свойств щелочных металлов экспериментальное исследование диффузионных процессов в литии и натрии затруднительно, что негативно влияет на интерпретацию полученных данных, делая их разрозненными и противоречивыми. Тем не менее, понимание процессов, происходящих внутри электрода, может стать ключом к решению проблемы негладкого осаждения.

Глава 2. Общий механизм электроосаждения лития и ключевые факторы влияния

2.1. Реактивы, материалы и экспериментальные методики

2.1.1. Изготовление электрохимической ячейки

Для проведения электрохимического эксперимента в заполненном аргоном сухом перчаточном боксе фирмы Vilitek ($p(H_2O) < 0,1 \text{ ppm}$, $p(O_2) < 10,0 \text{ ppm}$) изготавливали дисковые электроды, представляющие собой трубку из полиэфирэфиркетона (PEEK) с впрессованным металлом (чистым литием или сплавом LiGa) и никелевым токосъемником в основании. Для создания гладкой поверхности электрода верхний слой металла срезали лезвием, а по внешнему контуру наносили инертную высоковакуумную силиконовую смазку фирмы Dow Corning® High Vacuum Grease слоем примерно 0,5 мм (при диаметре электрода 7 мм) для скрытия краевых дефектов (Рисунок 2.1).

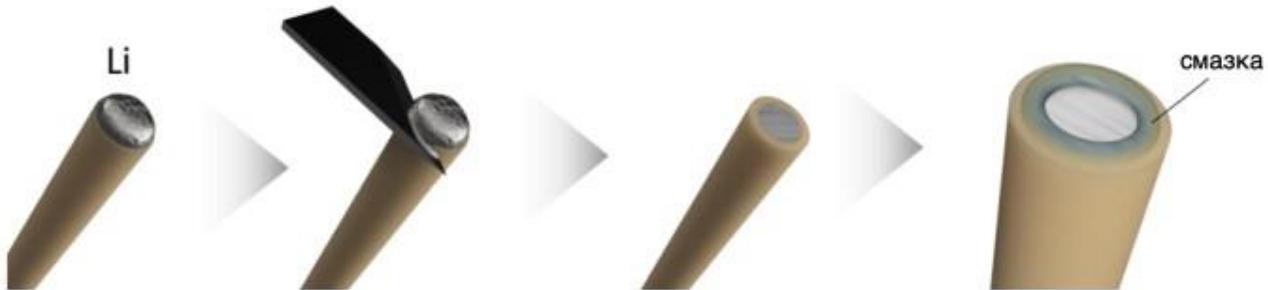


Рисунок 2.1. Схема подготовки литиевого электрода к электроосаждению

Для проведения электроосаждения лития на литиевый электрод или электрод из сплава Li-Ga использовали стеклянную трехэлектродную ячейку (Dr.Bob's Cell, Gamry Instruments), показанную на рисунке 2.2; в качестве рабочего электрода которой использовали чистый литий или сплав Li-Ga, а в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали литиевые электроды аналогичной формы. Все указанные электроды изготавливались из лития, «батареечной» чистоты 99,9 %, изготовленного НЗХК. В качестве электролита использовался 0,1 М раствор $LiClO_4$ фирмы Sigma-Aldrich чистоты 99,99 % в пропиленкарбонате фирмы Sigma-Aldrich чистоты 99,7 %.



Рисунок 2.2. Фото и схема трехэлектродной ячейки электроосаждения

2.1.2. Изготовление сплава лития с галлием

Сплав Li-Ga изготавливали в заполненном аргоном сухом перчаточном боксе фирмы Vilitek ($p(\text{H}_2\text{O}) < 0,1 \text{ ppm}$, $p(\text{O}_2) < 10,0 \text{ ppm}$) путем смешения металлов (97,5 %_{атом} Li) в никелевой ванночке и последующего нагревания до 300 °C на нагревательной плите фирмы IKA® C-MAG HS4 в течение одного часа при регулярном перемешивании. Далее сплавы охлаждались естественным путем до комнатной температуры.

2.1.3. Электроосаждение лития

Для электроосаждения лития из раствора его соли использовался метод гальваностатической хронопотенциометрии с помощью потенциостата Bio-Logic MPG-2. Плотность тока выбиралась постоянной и равной 100, 200, 500 или 1000 мкА/см². Длительность эксперимента, как правило, составляла 10 ч.

Постоянную температуру ячейки поддерживали с использованием термостата Huber путем циркуляции теплоносителя через термостатирующую рубашку ячейки.

2.1.4. Исследование поверхности литиевого электрода методом оптической микроскопии

Для *operando*-оптической микроскопии использовали специальную ячейку с плоским стеклянным окном, схема которой показана на рисунке 2.3. Сборку ячейки проводили в сухом аргоновом перчаточном боксе. Рабочий электрод изготавливали способом, описанным ранее. В качестве противоэлектрода использовали литий, нанесенный на медное кольцо вокруг рабочего

электрода, в качестве электрода сравнения так же использовали металлический литий. Ячейку заполняли раствором электролита – 0,1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате, накрывали предметным стеклом и помещали под окуляр оптического микроскопа фирмы Saito Digital SK HZM внутри перчаточного аргонового бокса и проводили съемку процесса электроосаждения лития путем непрерывной серии фотографий с интервалом 10 с.

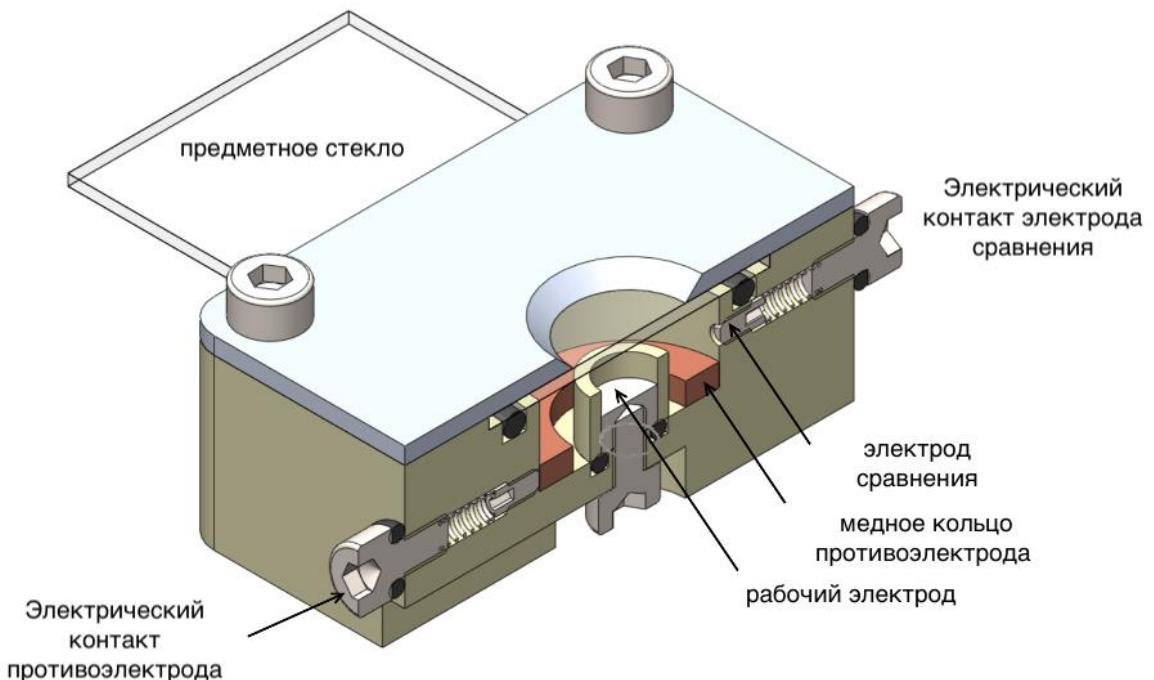


Рисунок 2.3. Схема трехэлектродной ячейки для *in situ* оптической микроскопии

2.1.5. Исследование поверхности электрода методом атомно-силовой микроскопии

Исследование поверхности литиевого электрода проводили с помощью атомно-силового микроскопа FM-Nanoview 1000 внутри перчаточного аргонового бокса. Сканирование проводили в динамическом полуконтактном режиме (tapping mode) с использованием кантителевера фирмы ScanSens, характеризующегося значениями постоянной жесткости 3,5 Н/м и радиуса закругления 10нм.

2.1.6. Исследование поверхности электрода методом сканирующей электронной микроскопии

После электроосаждения образцы электродов ополаскивали пропиленкарбонатом и под каплей пропиленкарбоната переносили в камеру растрового электронного микроскопа JSM – T330A фирмы JEOL (для анализа части образцов был использован растровый электронный

микроскоп Supra 50 VP LEO). Такая процедура позволила минимизировать контакт между поверхностью лития и атмосферой. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Исследование поверхности электрода, изготовленного из сплава лития с галлием, проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Для этого непосредственно после электроосаждения рабочий электрод ополаскивали чистым пропиленкарбонатом и сушили под вакуумом в шлюзе перчаточного бокса. Далее помещали электрод в ячейку для транспортировки электрода под вакуумом (рисунок 2.4) и переносили в электронный микроскоп, избегая контакта с атмосферой воздуха.



Рисунок 2.4. Изображение контейнера для транспортирования литиевого электрода под вакуумом

Дифракция обратного рассеяния электронов проводилась на микроскопе Carl Zeiss NVision 40, работающем при ускоряющем напряжении 15 кВ, без предварительного травления поверхности.

Для исследования поперечного сечения использовались два разных микроскопа. Травление и визуализацию проводили с помощью двухлучевого микроскопа FEI Quanta 3D FEG, оснащенного лучом ионов галлия. Первоначальное поперечное сечение выполнялось при токе 0,5 нА, а затем окончательная полировка при токе 0,1 нА. Визуализация проводилась при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Кроме того, поперечное сечение исследовали на сканирующем ионном микроскопе FEI Vion Plasma FIB с ионной ксеноновой пушкой. Перед сечением поверхность покрывалась слоем платины толщиной 2 мкм, затем проводилось травление током 0,5 нА и полировка при токе 200 пА. Визуализация проводилась при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 24 пА.

2.1.7. Исследование размера зерен лития проявляющим травлением

Для определения размера кристаллитов в образцах литиевых электродов с различной температурной предысторией, использовали проявляющее травление свежего среза. Для этого

готовили свежий срез образца лития в сухом аргоновом боксе скальпелем, покрывали срез петролатумом и выносили из бокса на воздух для процедуры травления. Далее петролатум смывали ксилолом и травили литий, погружая его в метанол на 5 секунд с последующей промывкой в ксилоле. Эта процедура повторялась 5 раз, затем до высыхания ксилола поверхность лития снова покрывали петролатумом и вносили литий в аргоновый бокс. В боксе петролатум смывали ксилолом и исследовали поверхность лития при помощи оптической микроскопии.

2.2. Экспериментальные данные по электроосаждению лития. Общий механизм

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [173,174]¹.

2.2.1. Эволюция морфологии осадков Li, образующихся при электроосаждении

В ходе эксперимента литий осаждался преимущественно в двух формах: планарно с сохранением рельефа исходной поверхности (на начальном этапе) и в виде нитевидных формирований (вискеров) (Рисунок 2.5). Стоит отметить, что нитевидные кристаллы, образующиеся во втором случае, определенно не являются дендритами, так как отсутствует характерное для дендритных форм ветвление и не сохраняется кристаллографическая ориентация отдельного кристаллита.

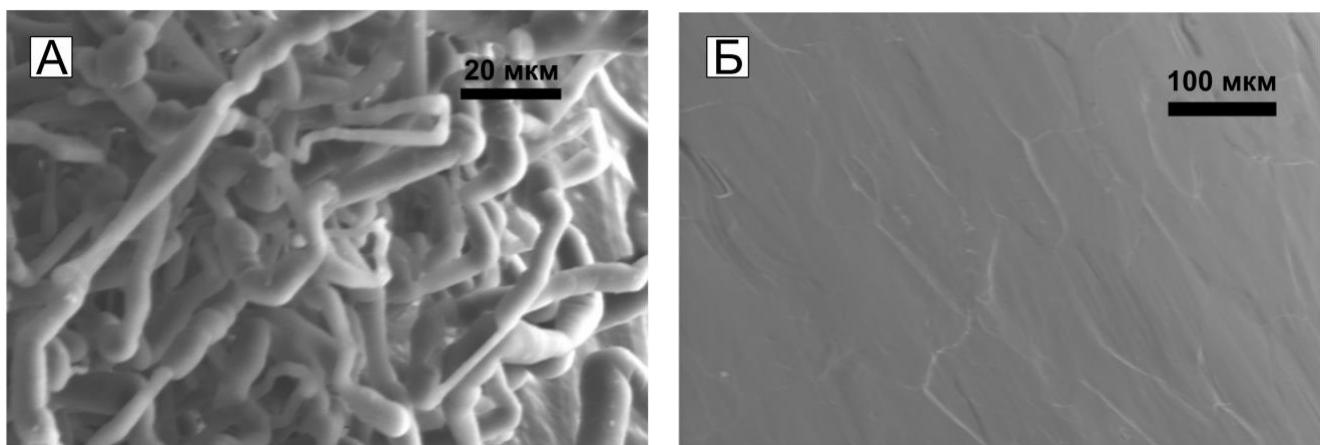


Рисунок 2.5. РЭМ-изображения поверхности литиевого электрода после электроосаждения: а) литиевые вискеры; б) результат планарного осаждения

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [173] A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina, D.M. Itkis. Lithium Planar Deposition vs Whisker Growth: Crucial Role of Surface Diffusion // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11, № 24. – P. 10511–10518. 0,96 п.л. EDN: URFJWL. Импакт-фактор 4,6 (JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 30%. [174] A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina, Ilia P. Ivanenko, Daniil M. Itkis. Whisker-free lithium electrodeposition by tuning electrode microstructure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, № 5. – P. 2845–2851. 0,73 п.л. EDN: NQBQWZ. Импакт-фактор 2,9 (JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%.

Детальное исследование поверхности электродов во время планарного осаждения показало следующее. На первых этапах осаждения происходит выступание границ зерен над поверхностью электрода, что приводит к образованию мозаичного узора на всей поверхности электрода. Средний размер «ячеек», окруженных выступающими границами, равен ~ 100 мкм (Рисунок 2.6), что совпадает с типичным размером зерен (кристаллитов) поликристаллического лития.

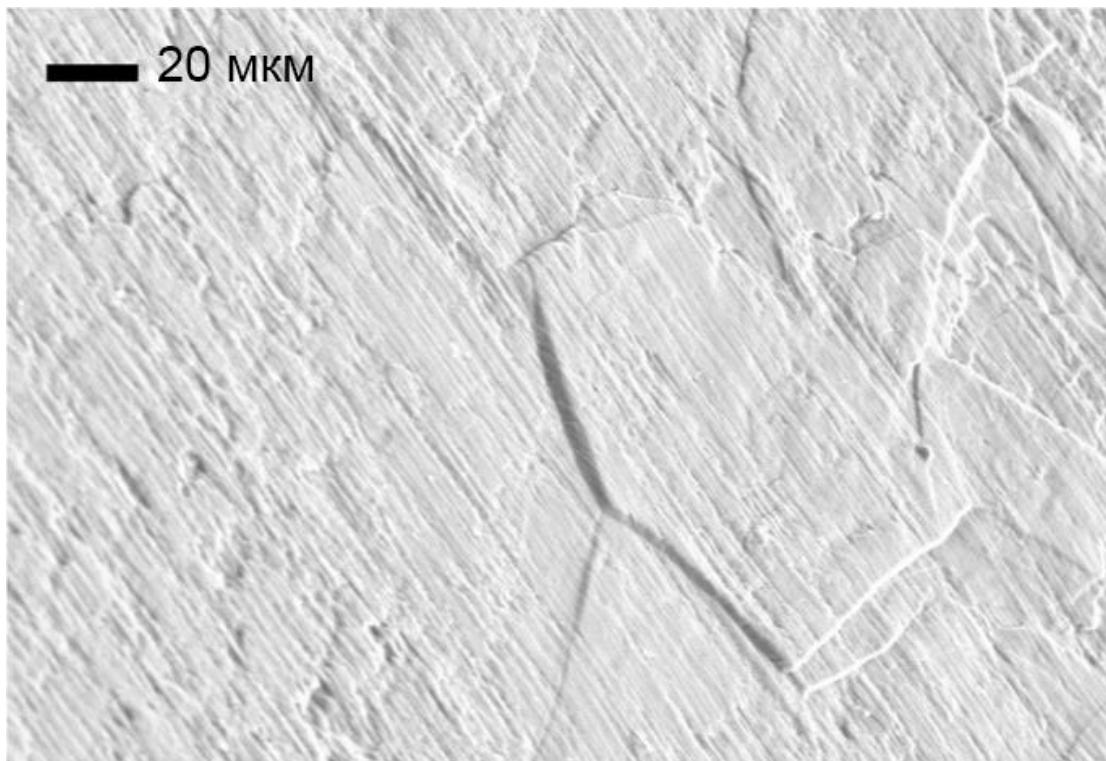


Рисунок 2.6. РЭМ-изображение поверхности Li-электрода после электроосаждения

Относительно толстый аморфный слой пассивирующего слоя SEI и слабое взаимодействие лития с электронами не позволили правильно отобразить ориентацию зерен на поверхности электрода; однако нам удалось получить дифракционные картины EBSD в определенных точках выборки. На рисунках 2.7а видна одинаковая ориентация поверхности в пределах одного участка и разная ориентация в точках, разделенных стенками или ступеньками. Это наблюдение подтверждает тот факт, что такие ступеньки, или стенки, являются следами границ зерен.

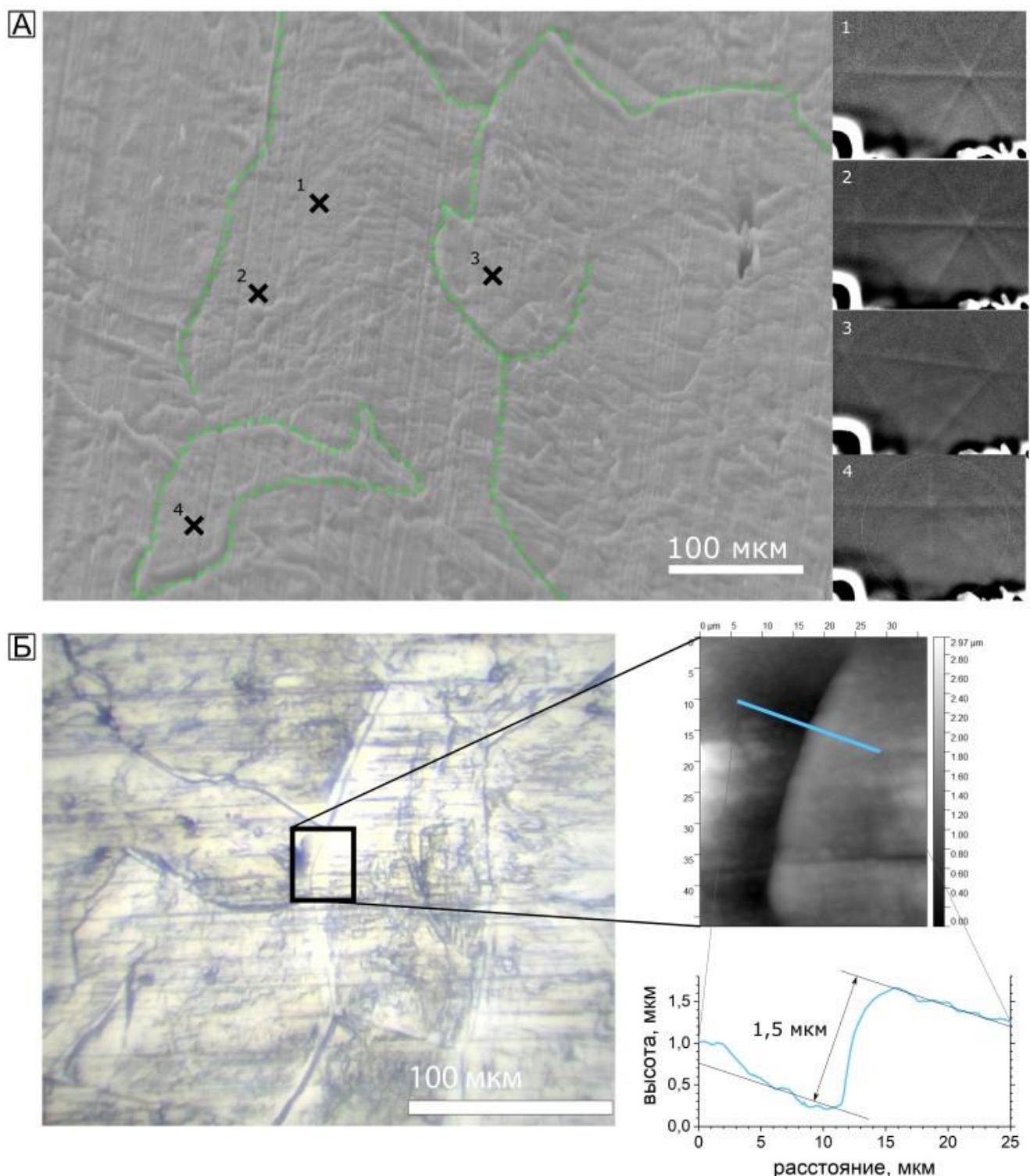


Рисунок 2.7. Поверхность литиевого дискового электрода после нанесения лития $500 \text{ мкA} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$:
 (а) РЭМ-микрофотография литиевого электрода. Дифрактограммы обратного рассеяния электронов в указанных точках на электроде, показывающие 3 различные кристаллографические ориентации разных зерен. (б) оптическая микрофотография и (в) АСМ-изображение на вставке с профилем вдоль линии, показывающей высоту ступеньки

Далее мы исследовали детальную морфологию отдельных ступеней с помощью атомно-силовой микроскопии. Типичный пример представлен на рисунке 2.7б. Соответствующая высота ступеньки, определенная по профилю высоты, составляет $\sim 1,5$ мкм. При плотности тока 500

мкА/см² и прошедшем заряде 500 мкА·ч/см² мы не наблюдали существенного роста вискеров на литиевых электродах, поэтому предполагаем, что большая часть прошедшего заряда расходуется на осаждение относительно гладкого и плотного слоя Li. Заряд 500 мкА·ч/см² соответствует плоскому слою плотного лития толщиной примерно 2,5 мкм. Высота ступеньки того же порядка, что и средняя толщина всего осажденного слоя. Хотя шероховатость поверхности электрода в процессе электроосаждения также увеличивается, ее величина значительно меньше высоты ступенек на границах зерен. Можно предположить, что ступеньки могут появляться в результате разной скорости осаждения на разных кристаллографических гранях разных зерен. Тем не менее, мы считаем, что предположение неверно в силу следующих факторов: во-первых, поверхность электрода не является atomарно гладкой, как можно видеть на профиле высоты электрода, полученном методом АСМ перед осаждением, поэтому на отдельно взятом зерне нет строго определенной ориентации поверхности. Во-вторых, поверхность лития всегда покрыта пассивирующей пленкой SEI, а граница раздела Li-SEI является случайной, не строго ориентированной, и ее энергия практически не зависит от кристаллографической ориентации. Наконец, если бы ориентация играла решающую роль, все зерно равномерно поднималось бы вверх. Чаще всего поднимается вверх только приграничная часть. Следовательно, можно заключить, что такая морфология обусловлена выталкиванием зерен с пологими внутренними границами за счет роста зерна путем внедрения атомов лития в границы зерен под поверхностью электрода.

Для прямого наблюдения мы исследовали перпендикулярные сечения литиевого дискового электрода после осаждения лития. К сожалению, образцы подвергаются серьезным повреждениям пучком ионов, приводившим к переосаждению и плавлению лития. Однако для некоторых образцов удалось наблюдать внутреннюю зеренную структуру. На рисунке 2.8а показано типичное изображение, полученное с помощью ионного микроскопа. Перед разрезанием поверхность лития была покрыта защитным слоем платины. Образец все же пострадал от ионного пучка и перемешивания со слоем платины, что привело к его небольшому погружению под поверхность. Также на поперечном сечении и боковине видны признаки плавления и переосаждения. Сечение пересекает область с наблюдаемой ступенькой на границе зерна, которая видна на поверхности электрода. Платина, нанесенная сверху в качестве защитного слоя, предположительно декорировала границу зерна, что позволяет наблюдать ее под поверхностью на поперечном сечении. Хорошо видно, что граница зерна наклонена относительно поверхности, а зерно с расходящимися границами выдвинуто вверх, в результате чего образуется ступень.

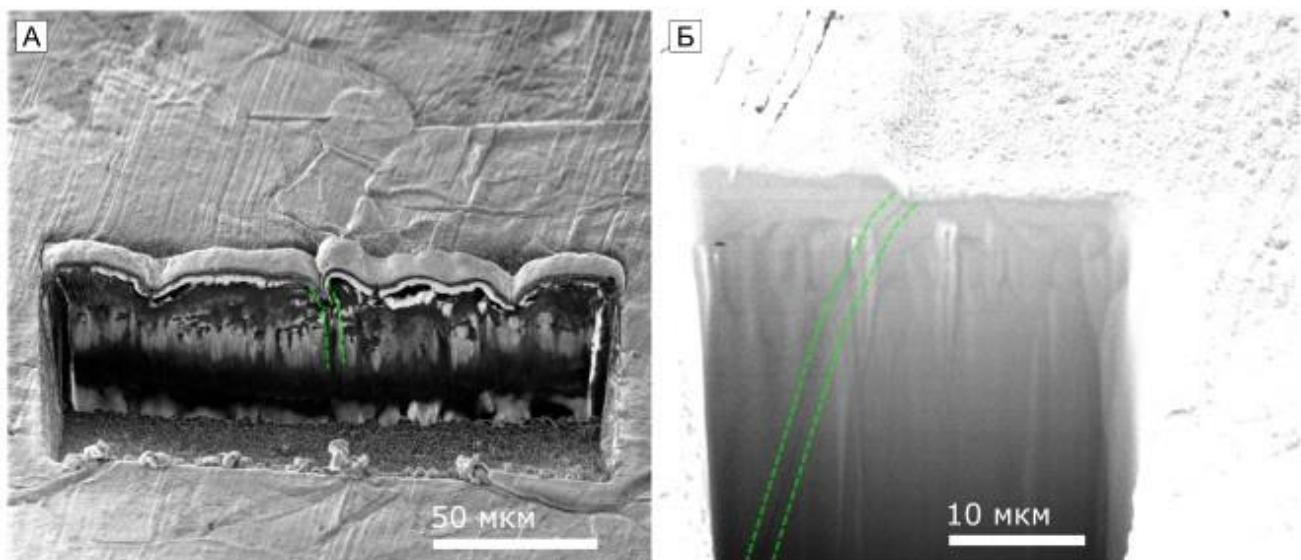


Рисунок 2.8. Изображения поперечного сечения литиевого дискового электрода после осаждения $500 \text{ мкА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ лития. (а) изображение, полученное с помощью ионного микроскопа; (б) РЭМ-изображение. Следы предполагаемых границ зерен выделены зелеными штриховыми линиями

Аналогичное поведение проиллюстрировано на рисунке 2.8б. Опять же, поперечное сечение было сделано в области, где на поверхности наблюдалась ступенька. Здесь поперечное сечение проводилось без защитного слоя платины. В сечении высота ступеньки $\sim 2 \text{ мкм}$, что согласуется с профилями АСМ. Небольшая канавка на сечении, выделенная пунктирными линиями, пересекает поверхность у основания ступени. Мы полагаем, что канавка представляет собой след границы зерна, который появляется в результате ионного травления из-за более высокой энергии атомов и более низкой температуры плавления на межзеренной границе. Таким образом, мы ясно видим образование ступеней на наклонной границе зерен, где верхнее зерно с расходящимися границами выступает вверх. Эти наблюдения служат прямым подтверждением механизма электрокристаллизации Li путем внедрения атомов в существующие границы зерен литиевого электрода.

Шероховатость электрода в процессе электроосаждения увеличивается не только за счет образования ступеней, но и в целом. Например, царапины, оставленные лезвием при подготовке электрода, становятся более глубокими. Однако изменение глубины царапин составляет порядка 100 нм, в то время как характерная высота образующихся ступеней составляет единицы микрометров, значит, наиболее выраженные особенности (т.е. ступеньки на границах зерен) связаны с внутренней микроструктурой, которая изначально никак не была выражена на поверхности электрода. По этой причине мы полагаем, что образование таких ступеней связано с процессами внутри электрода, а не на его поверхности. Таким образом, эти наблюдения подтверждают предположение о том, что значительная часть осажденных атомов включается в границы зерен на глубине нескольких микрометров внутри электрода.

2.2.2. Влияние величины пропущенного заряда на морфологию литиевых осадков

Итак, осаждение лития происходит в 2 этапа: первоначальное планарное (гладкое) осаждение с образованием ступеней и последующее образование и разрастание вискеров в результате вторичной нуклеации. Главными факторами, определяющими смену режимов осаждения и влияющими на формирование конечной морфологии являются плотность тока и величина пропущенного заряда. На рисунке 2.9 представлены результаты 10-часового электроосаждения лития на литиевый плоский электрод при различных значениях плотности тока (100, 200, 500 и 1000 мА/см²).

В типичном эксперименте при плотности тока 100 мА/см² в течение по меньшей мере 10 ч реализуется компактное осаждение без образования вискеров, приводящее к «выступанию» отдельных зерен или границ зерен (рисунок 2.9б). Примечательно, что ранее в литературе не сообщалось о возможности подобного компактного осаждения лития в течении относительно длительного времени. При компактном осаждении перенапряжение (осаждения лития) растет монотонно (т.е. потенциал рабочего электрода уменьшается). Это связано с постепенным увеличением толщины пассивирующей пленки на поверхности электрода, формированием диффузионного слоя в жидком электролите, а также накоплением механических напряжений в объеме электрода, что будет рассмотрено далее. При увеличении плотности тока до 200 мА/см² за это же время осаждения на поверхности электрода выросли вискеры. Такое наблюдение хорошо коррелирует с формой хронопотенциометрических кривых (рисунок 2.9а,в): в экспериментах, в результате которых наблюдались вискеры, кривая потенциала электрода имеет минимум, в то время как в случае компактного осаждения напряжение уменьшалось монотонно. Мы связываем наличие этих минимумов и соответствующее падение перенапряжения с процессом вторичной нуклеации и дальнейшим разрастанием нитевидных кристаллов, так как в этом процессе площадь поверхности электрода существенно увеличивается за счет образования новой поверхности литиевых вискеров. Также новая поверхность покрыта значительно более тонким слоем пассивирующей пленки SEI, что уменьшает сопротивление осаждения лития.

При дальнейшем увеличении плотности тока кривые напряжения тоже имели минимум (Рисунок 2.9ж), глубина которого в общем случае имеет тенденцию увеличиваться, а соответствующее время – уменьшаться. К сожалению, нам не удалось установить количественно зависимость между плотностью тока и положением минимума на потенциометрической кривой. Наблюдаемая невоспроизводимость может быть связана с влиянием начальной морфологии поверхности (царапины и неровности) на процесс осаждения.

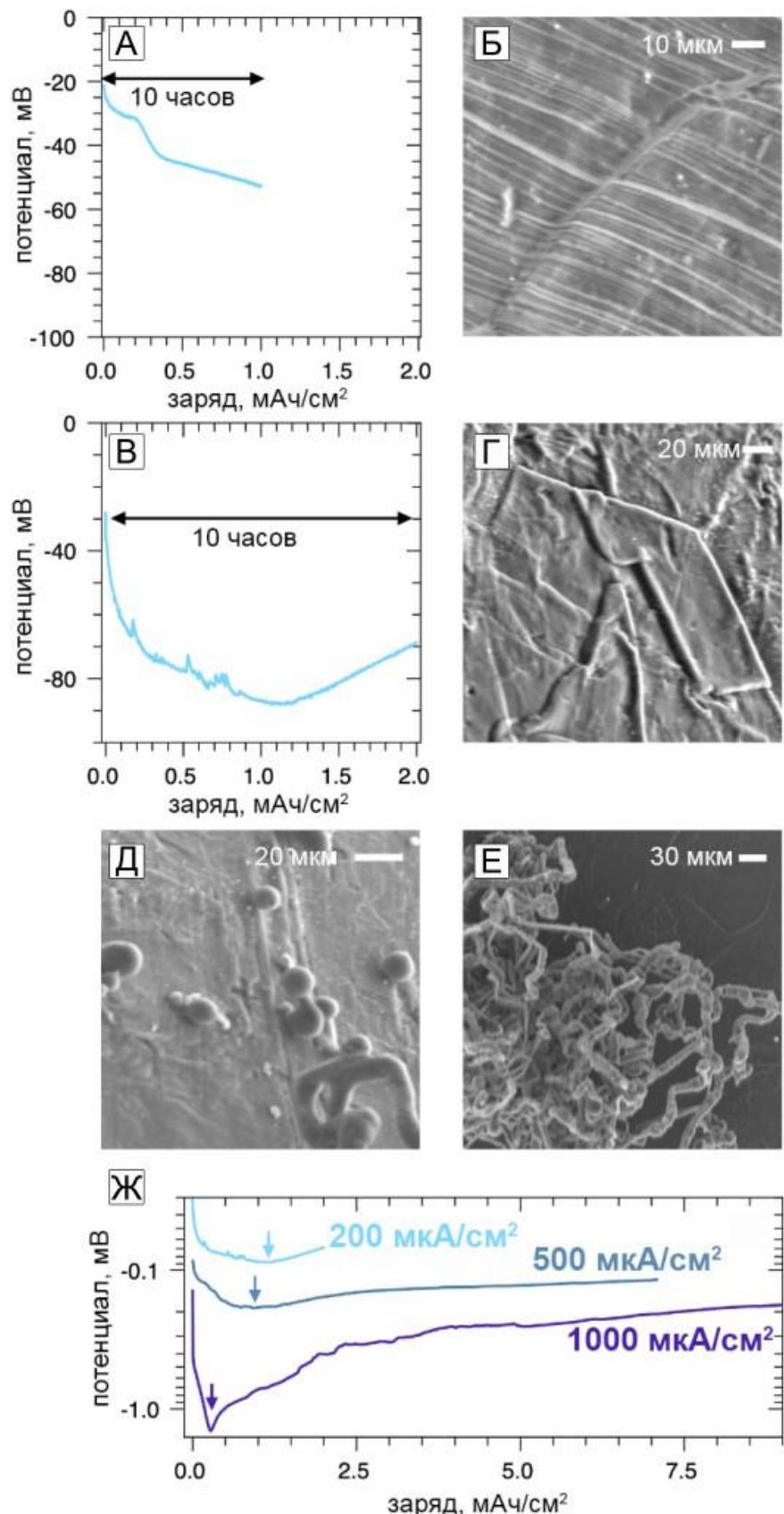


Рисунок 2.9. (а, в) кривые напряжения при плотности тока 100 и $200 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ соответственно. (б) растровая электронная микрофотография электрода после осаждения при $100 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (кривая а) (г-е) растровые электронные микрофотографии после осаждения при $200 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. (ж) кривые напряжения при различных плотностях тока

Об этом также свидетельствует существенное различие в экспериментах с покрытыми и непокрытыми краями электрода, проводимых при прочих равных условиях (одинаковой плотности тока и времени осаждения): в случае образца с непокрытыми краями наблюдался минимум, в то время как в аналогичном эксперименте, но с образцом с покрытыми краями, никаких минимумов не наблюдалось вообще.

Мы предполагаем, что до образования вискеров на поверхности электрода осаждение осуществляется преимущественно в границы зерен. То есть можно считать, что такие границы зерен обладают определенной емкостью, определяющей количество лития, которое может быть осаждено до начала зарождения вискеров. Далее рост вискеров происходит по аналогичному механизму за счет внедрения атомов лития в межзеренную границу: после зарождения вискеров их основание выступает в роли межзеренной границы, в которой могут размещаться атомы лития, и при гораздо более высокой плотности зародышей этот процесс доминирует. Тем не менее, само зародышеобразование является неблагоприятным процессом и начинается лишь тогда, когда исчерпана изначальная зернограничная «емкость».

2.2.3. Механизм осаждения лития

На основе всех этих наблюдений с учетом уже имеющихся представлений можно предложить следующий универсальный механизм электроосаждения лития. Ионы лития проникают через слой SEI и восстанавливаются на границе между SEI и металлом (рисунок 2.10). Таким образом, вблизи поверхности создается избыточная неравновесная концентрация междуузельных дефектов. Затем эти избыточные атомы диффундируют к границам зерен, так как в соответствии с молекулярно-динамическими расчетами энергия встраивания атома на границах зерен ниже, ввиду того что они менее плотно упакованы в сравнении с границей между литием и SEI (на основании моделирования, рассмотренного в части 3). Далее на наклонных внутренних границах зерен происходит двумерное зарождение новых слоев и их дорастание по механизму послойного роста. Таким образом здесь могут быть реализованы условия тангенциального роста по механизму Бартона-Кабреры-Франка путем послойного дорастания внутренних границ уже имеющихся зерен металла. Такой рост на внутренней границе создает внутреннее механическое напряжение, которое может быть снято за счет поступательного выдавливания всего зерна над поверхностью за счет проскальзывания межзеренных границ. При этом, подобным путем расти могут только те зерна, грани которых образуют выпуклый многогранник, поскольку иначе структура внутренних границ не позволит зерну выступать наверх и снимать механическое напряжение. Однако у большинства зерен лишь часть границ – наклонная, и в таком случае часть механических напряжений не может быть снята, а на краю

зерна появляется механически напряженный изгиб. В целом, в процессе происходит накопление механических напряжений, что вызывает все большее электрохимическое перенапряжение. Описанный процесс и ограничивает «емкость» межзеренных границ, определяющую количество лития, осаждаемого до начала образования вискеров. Этот этап соответствует стадии I на рисунке 2.10, когда на микроснимках наблюдается выступание зерен над поверхностью, а на потенциометрической кривой – рост перенапряжения.

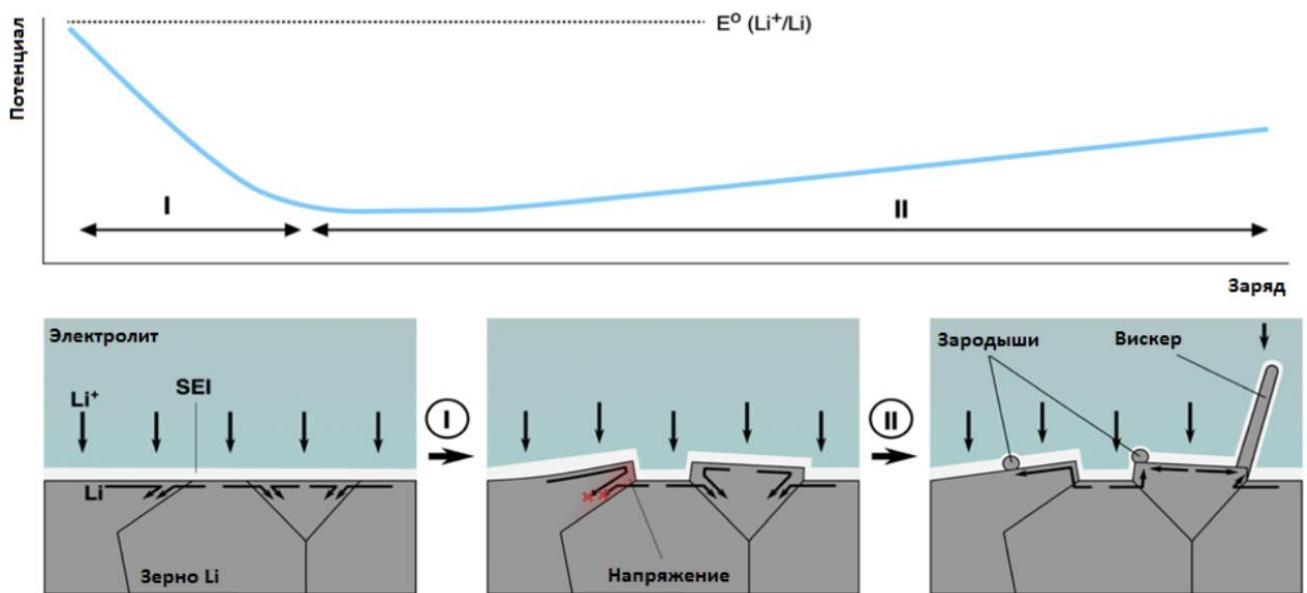


Рисунок 2.10. Схема предложенной модели осаждения лития

Количество лития, который может осаждаться на существующих границах зерен, ограничено, поскольку увеличенный изгиб зерна создает напряжение в его основании, что делает дальнейшее внедрение лития в такие границы невыгодным. В сочетании с постоянным увеличением толщины SEI это приводит к увеличению перенапряжения. Когда напряжение достигает критического значения, превышающего энергию зародышеобразования частиц лития из электролита, на поверхности лития начинается образование вторичных зародышей, перенапряжение падает и наблюдается рост вискеров. Такие зародыши фактически являются новыми зернами на поверхности металла. Эти новые зерна характеризуются гораздо меньшим размером и ограничены только снизу (т.е., имеют только одну межзеренную границу), что позволяет им непрерывно расти по тому же механизму, что и крупные зерна (рисунок 2.11). Постепенное достраивание такого зародыша у основания приводит к его непрерывному удлинению, не ограниченному внутренней структурой межзеренных границ. Так образуются вискеры, что приводит к увеличению площади поверхности электрода и снижению перенапряжения. Вторичные зародыши чаще возникают вблизи неровностей – на краях электрода или вблизи царапин, образовавшихся при резке металла. Причиной этого может

служить повышение напряженности электрического поля, создаваемого электродом, либо отличия толщины SEI на острых краях.

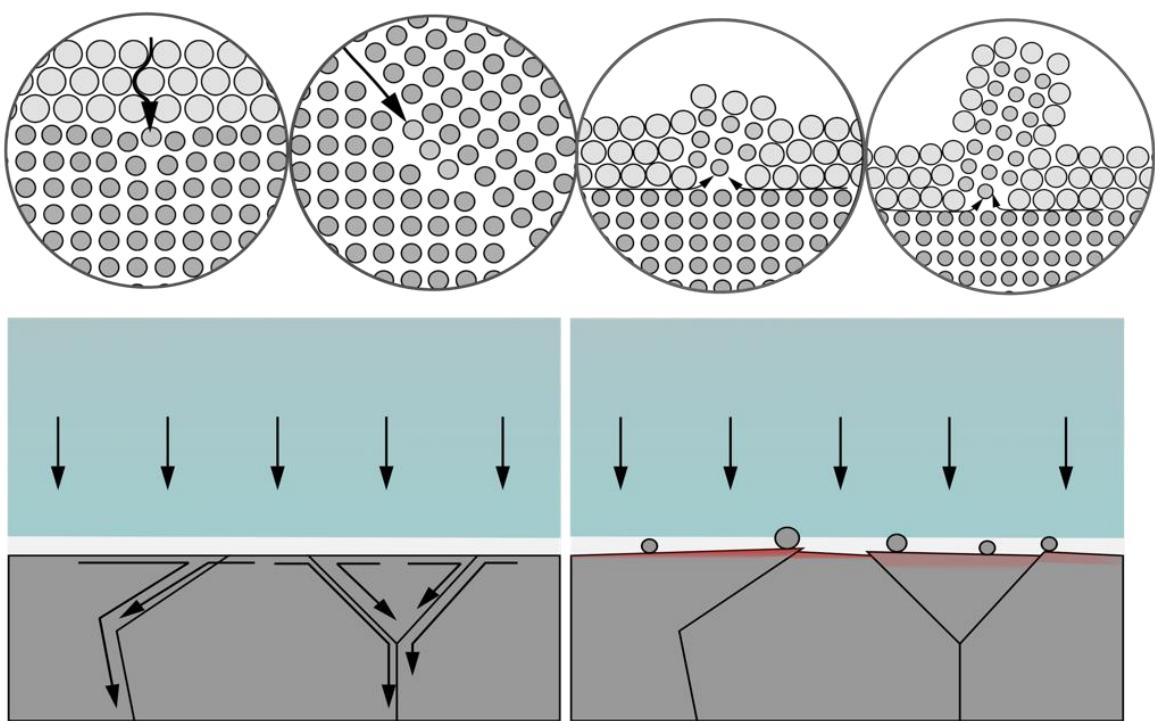


Рисунок 2.11. Схематическое изображение двух стадий осаждения лития

С помощью эксперимента с использованием *in situ* оптической микроскопии удалось показать процесс изменения морфологии осаждаемого лития. На рисунке 2.12а показан снимок поверхности литиевого электрода на начальном этапе осаждения. Для поверхности характерен металлический блеск и царапины, появившиеся в ходе приготовления электрода. Далее, по мере осаждения лития на поверхность электрода (рисунок 2.12б,г), заметно увеличение шероховатости поверхности (потеря блеска) и выступание границ зерен над поверхностью, что приводит к появлению характерной мозаичной структуры, отвечающей зернам металла. Данный этап соответствует первым часам осаждения (на хронопотенциометрической кривой рисунка 2.12в соответствует участку слева от минимума). По мере того, как хронопотенциометрическая кривая приближается к минимуму, на поверхности электрода становятся различимы новые частицы, из которых впоследствии развиваются вискеры. Такие структуры хорошо заметны на рисунке 2.12д в виде черных точек, которые являются сформировавшимися вискерами или зародышами вискеров.

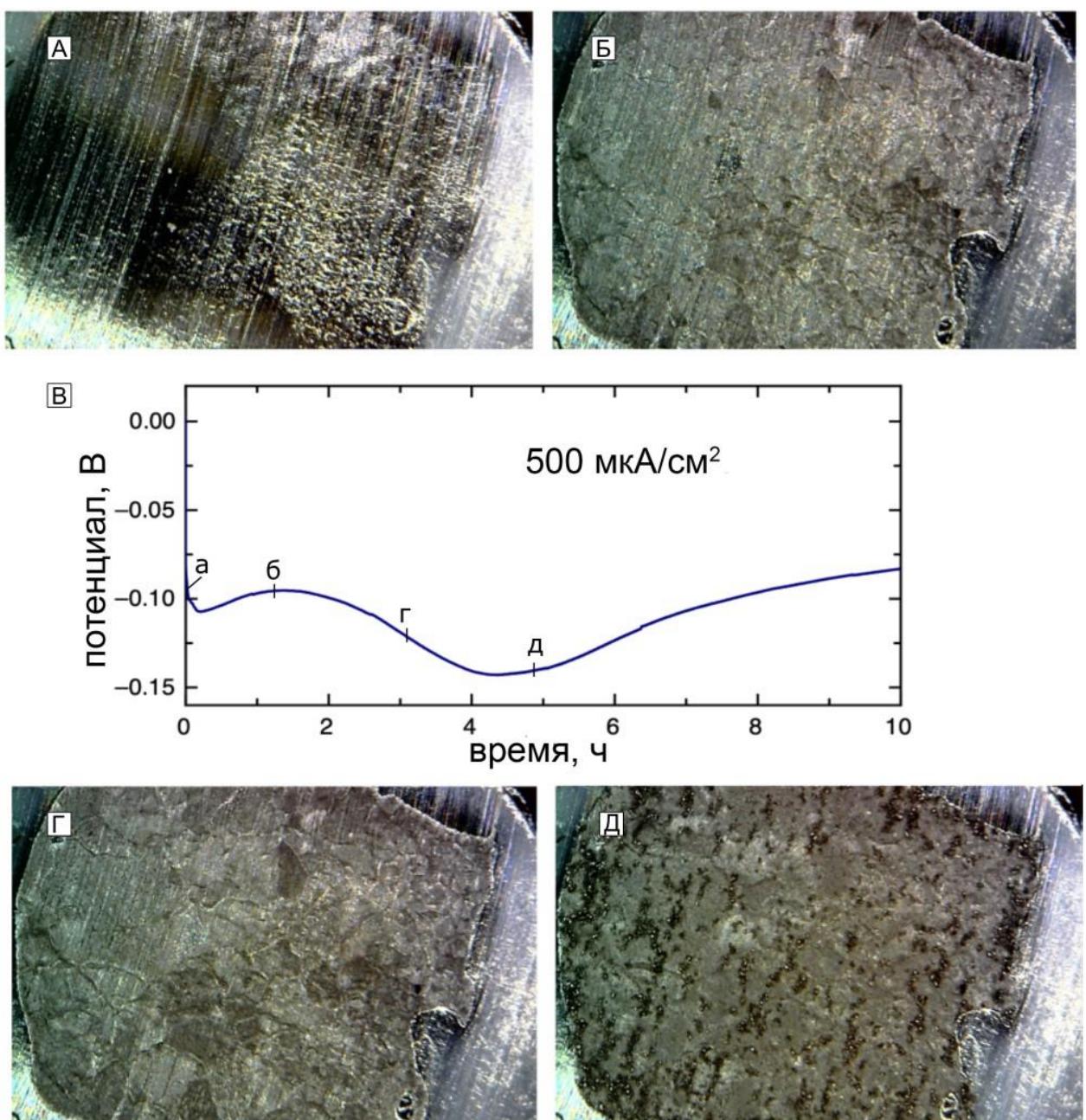


Рисунок 2.12. Электроосаждение лития, наблюдаемое при помощи *in situ* оптической микроскопии: в) хронопотенциометрическая кривая осаждения лития; а) снимок на начальном этапе осаждения; б, г) снимки этапа роста зерен лития; д) снимок, сделанный в конце электроосаждения (в)

Наблюдаемая в этом эксперименте морфология полностью согласуется с предложенным механизмом (рисунки 2.10-12): на начальном этапе преобладает планарный рост внутренних границ ранее имевшихся в металле зерен, в дальнейшем этот процесс сменяется формированием новых частиц, из которых растут вискеры.

Важным аспектом предложенной модели является доказательство принципиальной возможности гладкого осаждения – во время осаждения лития вдоль наклонных границ зерен

образования вискеров не обнаружено. Как говорилось ранее, такие границы обладают общей емкостью, которая определяется количеством границ зерен и их внутренней структурой. Мы предполагаем, что микроструктура электрода может влиять на значение общей емкости, то есть можно спроектировать стабильный электрод, микроструктура которого позволит значительно увеличить длительность стадии планарного осаждения.

2.3. Влияние исходной микроструктуры электродов на процесс электроосаждения и морфологию осадков

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [174]¹.

2.3.1. Влияние среднего размера зерна на процесс электроосаждения

Во время осаждения лития в границы существующих зерен атомы лития транспортируются с поверхности металла с интерфейса с SEI вглубь наклонных межзеренных границ путем зернограницной диффузии. Если лимитирующей стадией электроосаждения на начальном этапе является зернограницная диффузия, то переносимая масса будет прямо пропорциональна общей площади внутренних границ зерен в электроде, которая, в свою очередь, растет при уменьшении среднего размера зерна. Мы предполагаем, что, изменяя микроструктуру электрода, можно влиять на продолжительность этапа планарного осаждения.

Одним из способов управления микроструктурой электрода является изменение условий кристаллизации металла, в частности увеличение скорости охлаждения расплава. Для того, чтобы исследовать влияние этого фактора получали образцы с различной термической предысторией. Для этого в специально разработанном никелевом разборном контейнере плавили литий с последующим медленным охлаждением либо закалкой расплава на металлическую плиту. На рисунке 2.13 представлены микрофотографии срезов исходного образца лития и лития после закалки, поверхность которых была подвергнута выявляющему травлению. Микрофотографии показывают, что зерна в закаленном образце меньше; анализ размера зерен по микрофотографиям (в соответствии с ГОСТ 21073.2-75) показал, что средняя площадь зерна лития в исходном (комерчески доступном) образце металла составляет $0,051 \text{ мм}^2$, а после закалки расплава – $0,017 \text{ мм}^2$.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [174] A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina, Ilia P. Ivanenko, Daniil M. Itkis. Whisker-free lithium electrodeposition by tuning electrode microstructure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, № 5. – P. 2845-2851. 0,73 п.л. EDN: NQBQWZ Импакт-фактор 2.9 (JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%.

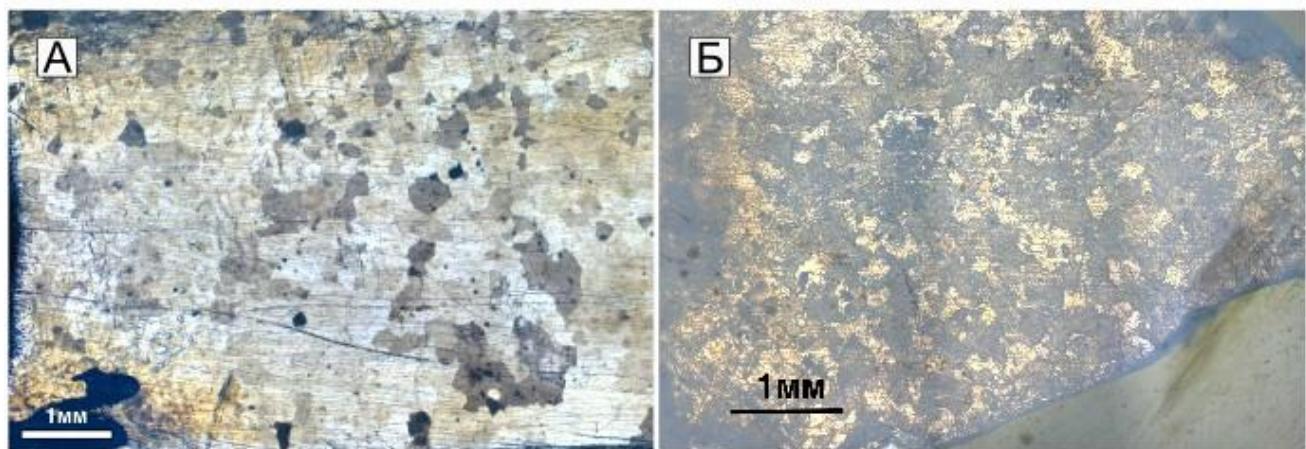


Рисунок 2.13. Микрофотографии поверхности лития: а) исходный образец; б) образец, полученный закалкой расплава

Из лития, полученного закалкой расплава, изготовили электрод и провели электроосаждение при 500 мкА/см^2 с *in situ* оптической микроскопией (рисунок 2.14). На хронопотенциометрической кривой (рисунок 2.14а), полученной в ходе осаждения, так же, как и в случае исходного лития, наблюдался минимум, который в данном случае оказался существенно менее выраженным, что свидетельствует о снижении тенденции ко вторичной нуклеации и росту нитевидных кристаллов. Микрофотографии дальнейшего осаждения также показывают, что плотность вискера на поверхности электрода также оказалась ниже. Это свидетельствует, в свою очередь, о менее существенных ограничениях в области твердофазной диффузии.

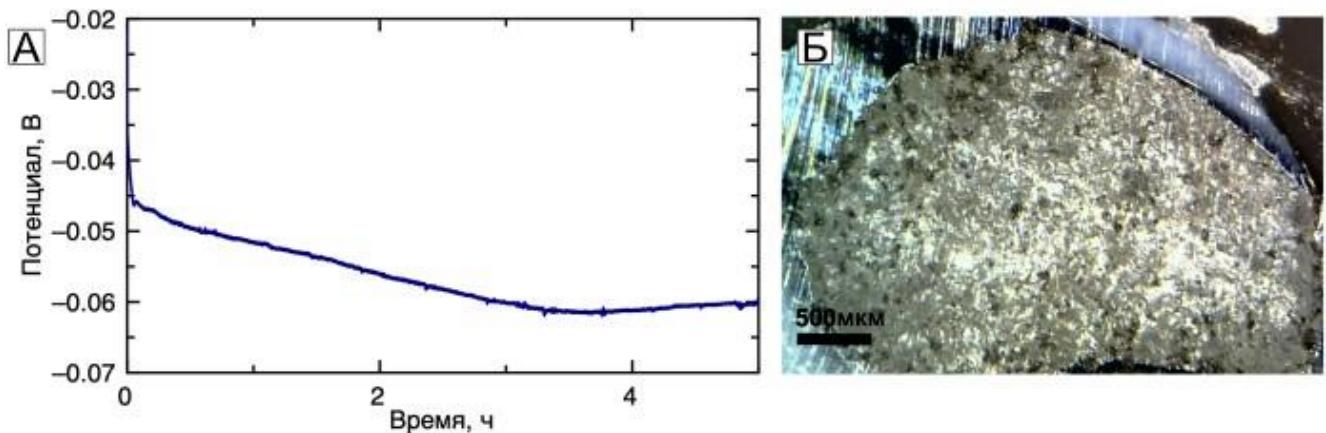


Рисунок 2.14. а) Хронопотенциометрическая кривая осаждения при 500 мкА/см^2 лития на электрод, изготовленный из закаленного расплава; б) микрофотография образца закаленного лития после процесса осаждения

При этом положение минимума на кривой осаждения незначительно отличается от аналогичного минимума при осаждении на немодифицированный электрод. Мы связываем это с тем, что начало зародышеобразования определяется большим количеством различных факторов, что создает проблемы воспроизводимости. Также, размер зерен в двух образцах металла

различается не столь значительно. Относительно низкая температура плавления лития наряду с его высокой реакционной способностью затрудняют использование закалки для достижения существенно более низких размеров зерен, поэтому в дальнейшем для модификации микроструктуры был использован другой подход, описанный далее.

2.3.2. Модификация структуры металлического электрода путем замены лития на сплав лития с галлием

Микроструктура и средний размер зерен металлов сильно зависят от его температурной предыстории и концентрации примесей. Для металлов с низкой температурой плавления, таких как литий, характерна высокая скорость рекристаллизации и подвижность границ зерен при комнатной температуре. Высокая способность к рекристаллизации затрудняет поддержание малого размера зерен в поликристаллическом литии в течение длительного времени при комнатной температуре независимо от температурной предыстории. По этой причине закалка, скорее всего, окажет только временное влияние на размер зерна. Для существенного изменения микроструктуры поликристаллического лития можно использовать внедрение примеси. Намеренное введение примеси, которая закрепляла бы границы зерен, помогает сохранить размер зерен меньшим, чем в чистом поликристаллическом литии и предотвратить возможную рекристаллизацию.

В качестве подобной примеси мы использовали галлий. Согласно фазовой диаграмме (Рисунок 2.15) [175], в системе Li-Ga образуется ряд интерметаллидов, причем наиболее богатой литием фазой является GaLi_2 . Эта фаза имеет эвтектику с литием при 97,5 %_{атом} Li при 167 °C. Поэтому довольно легко сформировать эвтектический сплав с высоким содержанием лития при достаточно низкой температуре плавления. Известно, что эвтектические сплавы имеют очень малый размер зерна из-за одновременной кристаллизации двух фаз; вторая фаза GaLi_2 закрепляет границы зерен и предотвращает рекристаллизацию лития.

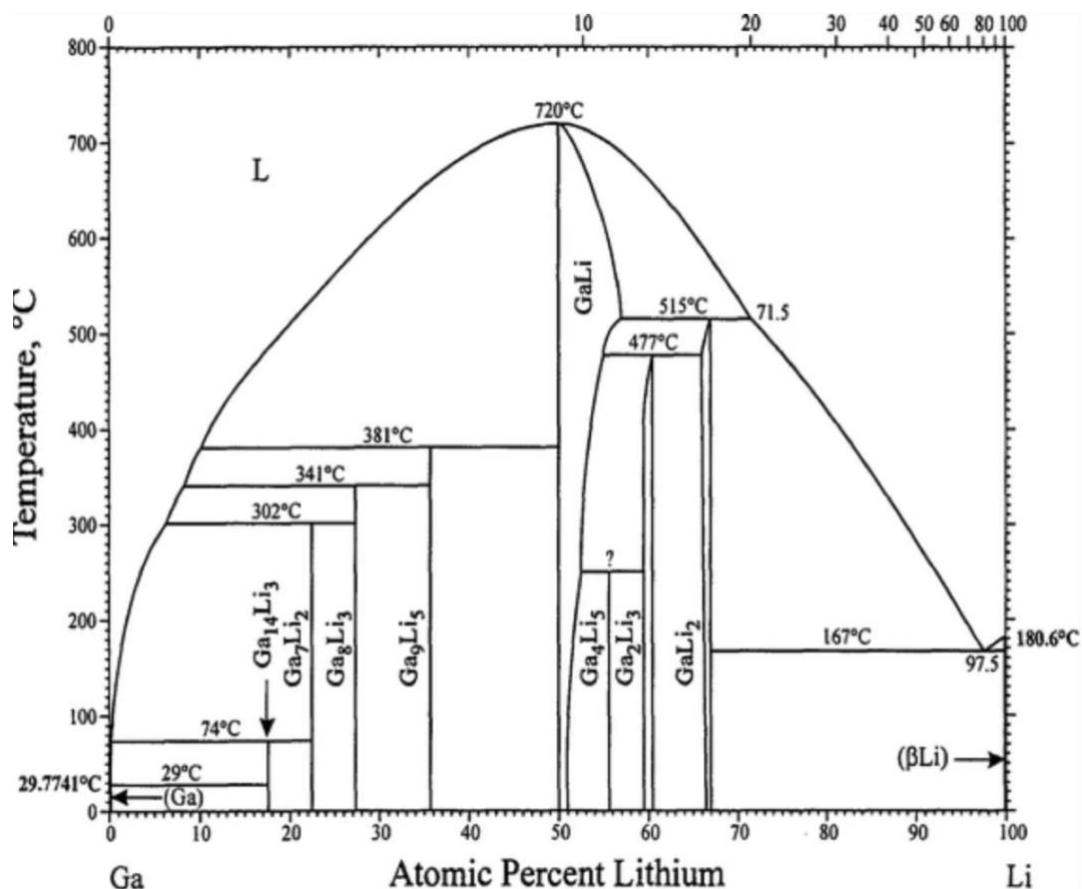


Рисунок 2.15. Фазовая диаграмма системы Li-Ga [175]

Мы подготовили эвтектический сплав Li-Ga с содержанием 97,5 %_{атом} Li (далее сплав Li-Ga). Образцы сплава имели значительно большую механическую твердость (что было ощутимо при изготовлении электрода), чем чистый Li, что можно объяснить уменьшением размера зерен. Точно определить средний размер зерен в полученном материале не удалось ни методом травления с последующей оптической микроскопией, ни с помощью ДОРЭ (EBSD), поскольку в первом случае зерна оказались слишком малы для использованного метода травления, а во втором анализ был затруднен пассивирующей пленкой и нарушенной структурой поверхности металла, которые не позволили провести точное картирование (классические методы пробоподготовки для ДОРЭ оказались неприменимы для металлического лития из-за его реакционной способности и пластичности). Примерный размер зерен лития можно определить по EDX-карте распределения галлия (Рисунок 2.16). Области с более высоким содержанием галлия видны на изображении РЭМ как яркие пятна, что подтверждается картированием EDX. Эти области имеют размер около 1-10 мкм и разделены более темными областями ~5-10 мкм, что позволяет предположить, что зерна лития имеют примерно такой же размер.

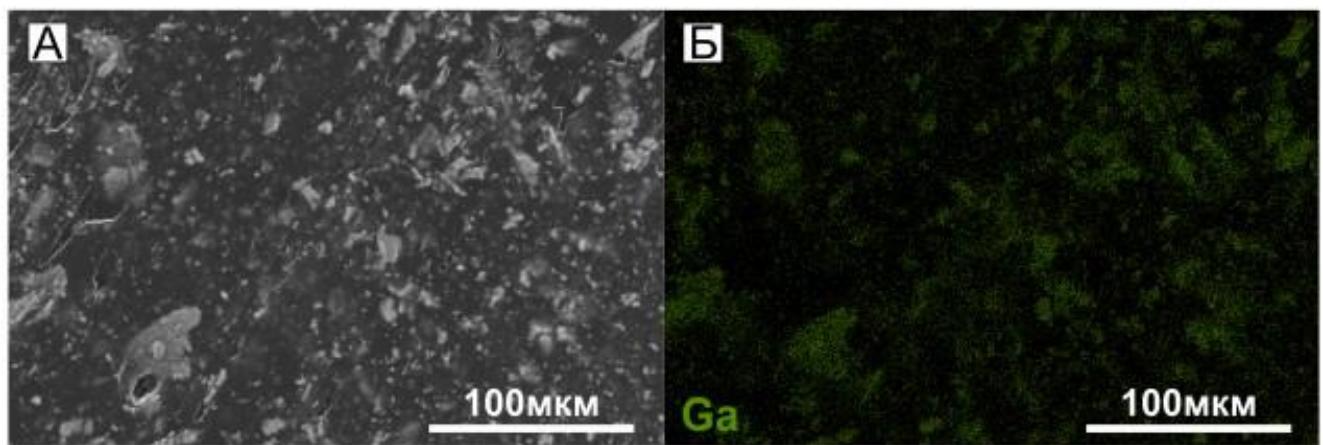


Рисунок 2.16. РЭМ-изображение (а) и соответствующая EDX-карта (б) галлия в поперечном сечении эвтектического сплава Li-Ga

На электроды, изготовленные из сплава Li-Ga и чистого лития провели осаждение лития. Данный процесс исследовали при помощи *in situ* оптической микроскопии. Осаждение лития на дисковые электроды, изготовленные из полученного сплава Li-Ga, существенно отличается от аналогичного осаждения на электрод из чистого поликристаллического лития. Спустя 1 час осаждения на литиевом металлическом электроде за счет ранее описанного эффекта проявляются границы зерен (рисунок 2.17а), имеющие характерный размер ~ 100 мкм. А поверхность электрода из сплава Li-Ga, после того же пропущенного заряда, наоборот, становится равномерно (в масштабах разрешения оптического микроскопа) шероховатой. Мы предполагаем, что на таком электроде осуществляется аналогичный рост существующих зерен и осаждение лития в межзеренные границы. Наблюдения при помощи оптического микроскопа согласуются с измеренным ранее размером зерна менее 10 мкм (рисунок 2.17б). При дальнейшем осаждении электроды из чистого лития демонстрируют поведение, описанное ранее: наблюдается значительный рост вискеров, а перенапряжение начинает уменьшаться (рисунок 2.17в). В то же время, при аналогичной величине прошедшего заряда в сплаве Li-Ga не наблюдается падения перенапряжения, связанного с ростом вискеров (рисунок 2.17г), которые также не наблюдаются на протяжении всего эксперимента.

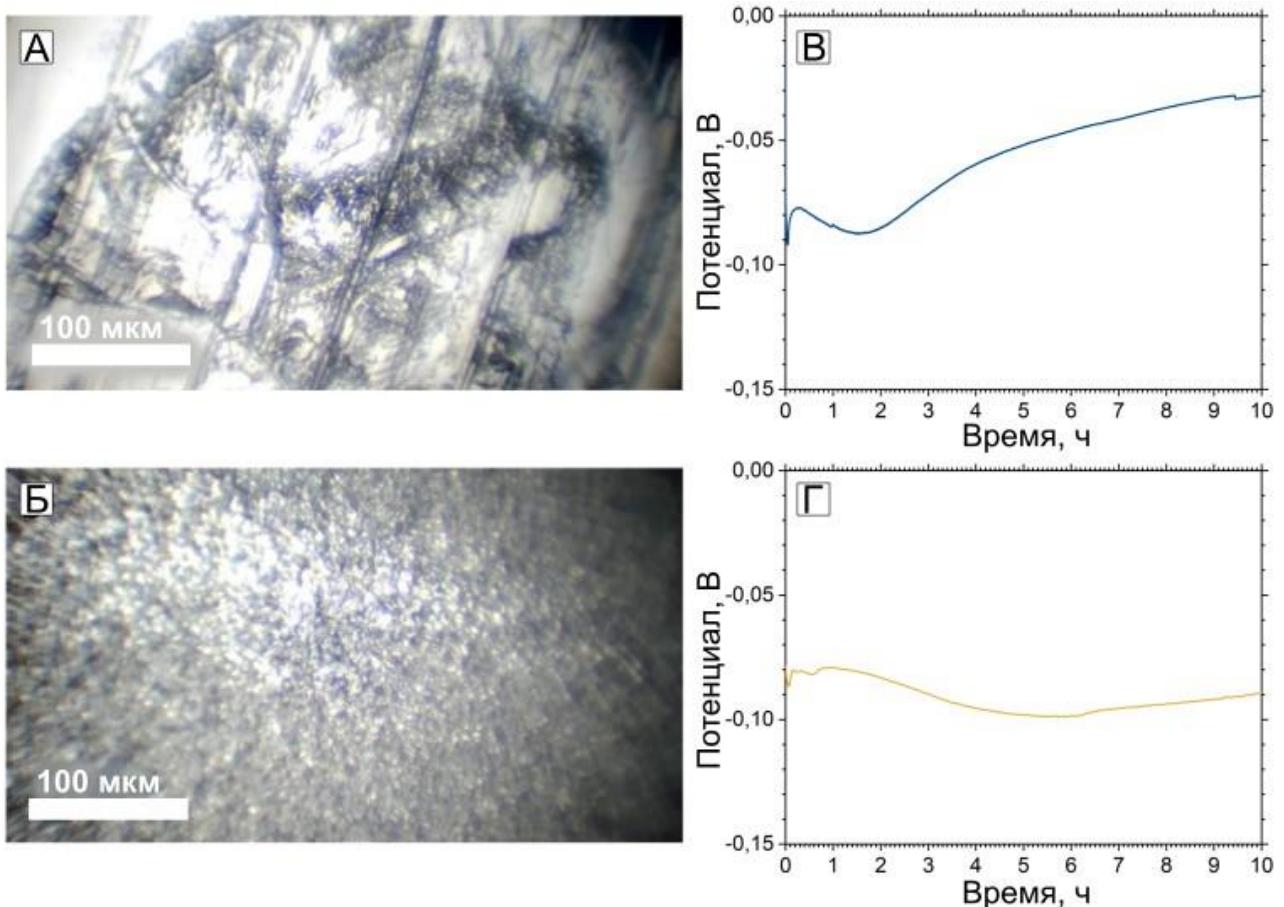


Рисунок 2.17. Оптическая микрофотография (вид сверху): Li (а) и Li-Ga (б) после гальваностатического осаждения Li в течение 1 ч при плотности тока 500 мА/см^2 ; соответствующие кривые осаждения для электродов из сплава Li (в) и из сплава Li-Ga (г)

Далее мы проанализировали поверхность электрода на ранних этапах осаждения лития с помощью РЭМ после осаждения небольшого количества лития. На рисунке 2.18 представлены РЭМ-изображения поверхности Li-Ga-электрода в исходном состоянии и через 5, 30 и 60 минут осаждения Li при плотности тока 500 мА/см^2 . После 5 минут осаждения морфология поверхности электрода мало чем отличается от обычно наблюдаемой для аналогичной поверхности чистого поликристаллического лития. Царапины, первоначально присутствующие на поверхности электрода, становятся слегка закругленными из-за осаждения лития и роста пассивирующего слоя SEI. Дальнейшее осаждение лития на сплав Li-Ga, представленный на рисунке 2.18в, обнаруживает существенное отличие от чистого лития: поверхность электрода покрывается частицами или однородными выступами размером $\sim 10 \text{ мкм}$. Этот размер хорошо соответствует предполагаемому размеру зерен лития в электроде из сплава Li-Ga. Эта структура развивается по мере равномерного роста таких выступов при дальнейшем осаждении (рисунок 2.18г), которые в конечном итоге покрывают весь электрод. Эти особенности поверхности электрода также видны в оптический микроскоп на рисунке 2.17б по мере увеличения шероховатости поверхности электрода. На рисунке 2.18г также видна особенность в виде вискера

в центре кадра. Возможно, к этому моменту уже начали зарождаться некоторые вискеры, однако они не развились в крупные анизотропные образования и, следовательно, потери морфологической устойчивости не наблюдалось. Это наблюдение также дает возможность сопоставить размеры зерен в эвтектическом сплаве и характерный диаметр вискеров, которые имеют диаметр на порядок меньше.

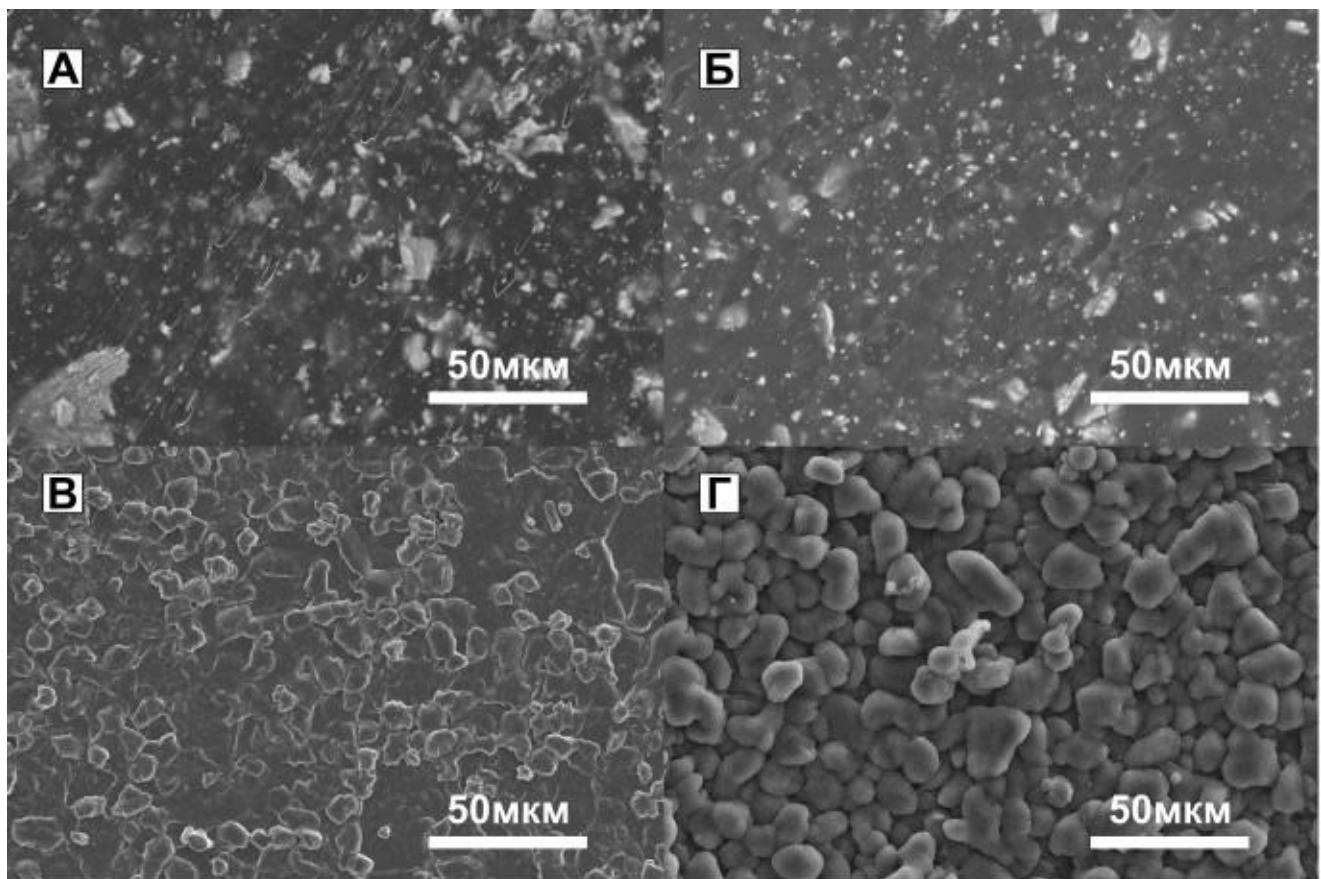


Рисунок 2.18. РЭМ-изображения дискового электрода Li-Ga до осаждения (а) и после гальванического осаждения лития при 500 мА/см^2 в течение 5 (б), 30 (в), 60 минут (г)

Мы предполагаем, что наблюдаемые нами частицы разрастались из исходных зерен Li-Ga электрода. Как отмечалось ранее, зерна лития в эвтектическом сплаве Li-Ga имеют размер примерно 10 мкм, что соответствует размерам наблюдаемых частиц. В случае чистого лития, где зерна крупнее, осаждение по неглубоким, наклонным границам зерен приводит к образованию краевых ступеней шириной ~ 10 мкм (рисунок 2.8). Для зерен значительно меньшего размера, когда размер зерна меньше или сравним с типичной толщиной осажденного слоя, все зерно выталкивается вверх, формируя ступени. Последующее осаждение лития на этой поверхности также более вероятно, поскольку рост от основания зерна обнажает свежую поверхность металла, покрытую относительно тонким слоем SEI. Этот процесс способствует относительно равномерному росту этих зерен без формирования вискеров.

Наше объяснение того, как использование электрода из эвтектического сплава приводит к более равномерному осаждению лития в виде изотропных частиц, предполагает, что галлий играет исключительно пассивную структурную роль, препятствуя рекристаллизации лития. Помимо предложенного нами объяснения, альтернативным объяснением может быть предпочтительное осаждение лития в интерметаллид, или его роль как центра зародышеобразования. Действительно, в литературе описана возможная роль влияния примеси на зародышеобразование и формирование вискеров. На этом принципе основаны и другие способы подавления роста вискеров [176,177]. Первоначально на РЭМ-изображениях и картах EDX области, обогащенные Ga, выделяются как яркие пятна (рисунки 2.16 и 2.18), однако после осаждения лития распределение Ga в электроде становится равномерным (рисунок 2.19).

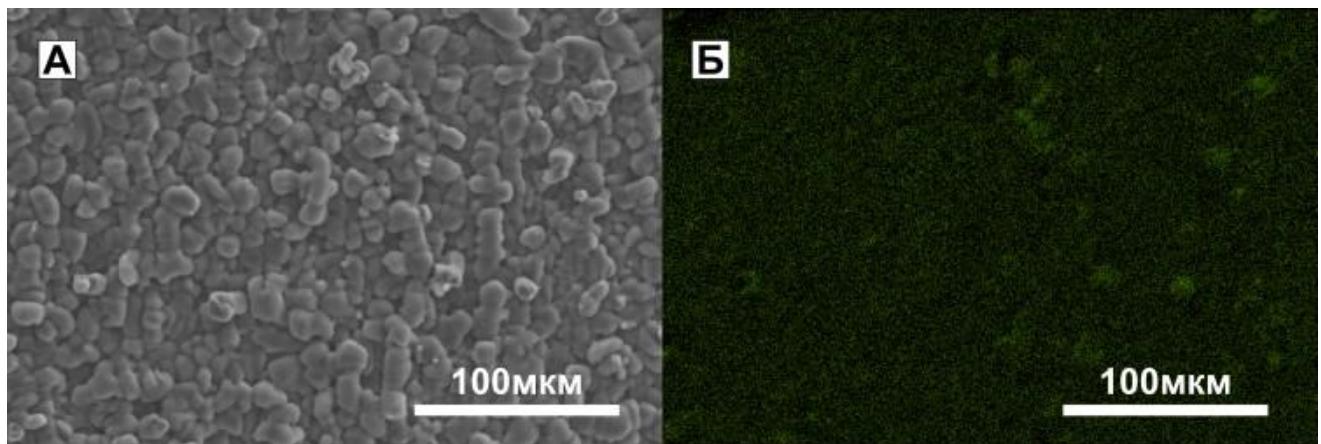


Рисунок 2.19. РЭМ-изображение и соответствующая EDX-карта галлия в поперечном сечении эвтектического сплава Li-Ga после гальваностатического осаждения лития при 500 мА/см^2 в течение 60 минут

Мы предполагаем, что такая однородность наблюдается из-за того, что на поверхность электрода осаждается чистый литий; также на поверхности растет слой SEI. Это приводит к рассеянию электронного пучка в глубине электрода, и к кажущемуся равноверному распределению галлия. В случае, если бы галлий играл роль центра зародышеобразования, напротив, мы бы наблюдали увеличенную концентрацию галлия в формирующихся длинах выступах в сравнении с остальной поверхностью электрода, в особенности на начальных этапах (рисунок 2.19). Единственное отклонение от однородности, область с более низким содержанием Ga, коррелирующая с вискерами, может быть связана с влиянием морфологии неоднородной области, препятствующей выходу сигнала от более глубоких слоев. На основании этого наблюдения мы предполагаем, что галлий не действует как центр зародышеобразования, а вместо этого играет роль в модификации микроструктуры электрода, а именно позволяет уменьшить средний размер зерен лития. На основании этого наблюдения мы

предполагаем, что частицы фазы, обогащенной галлием, не действуют как центры зародышеобразования, а вместо этого играют роль в модификации микроструктуры электрода, а именно позволяют уменьшить средний размер зерен лития. Таким образом, наш анализ показывает, что вклад галлия носит преимущественно структурный характер, повышая стабильность электрода без активного участия в процессе осаждения лития.

В целом подавление роста нитевидных кристаллов можно описать следующей схемой, представленной на рисунке 2.20: суммарная емкость границ зерен определяется средней площадью зерен вблизи поверхности электрода. Значительно меньший размер зерен в эвтектическом сплаве увеличивает плотность наклонных границ зерен у поверхности, в которые может осаждаться литий, т.е. увеличивается длительность однородного осаждения.

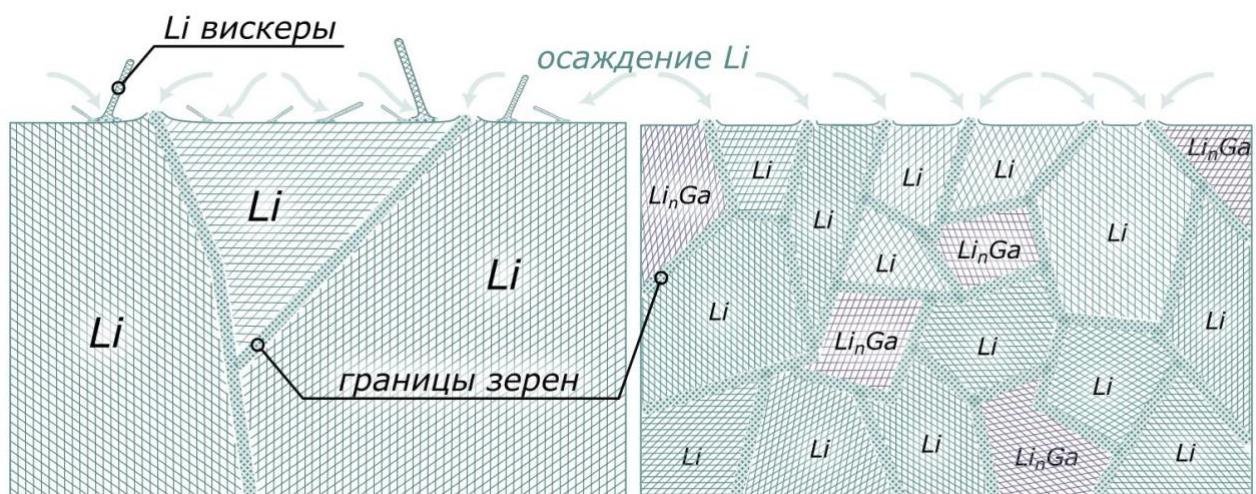


Рисунок 2.20. Схема осаждения лития на чистый поликристаллический литий и литий, легированный галлием

Таким образом, первая стадия, когда литий осаждается относительно гладко (без роста вискеров), значительно продлевается. Более того, размер этих зерен сравним с обычно наблюдаемым диаметром вискеров лития, что делает равномерное осаждение более выгодным, чем формирование вискеров. Тем не менее, как только вискеры лития зарождаются и начинают формироваться, их рост становится энергетически более выгодным процессом; однако зарождение должно преодолеть барьер, который, по-видимому, достигается значительно позже при осаждении лития на электрод из эвтектического сплава Li-Ga. Однако этот процесс все еще наблюдается и даже становится доминирующим при попытке циклирования Li-Ga-электрода, где все еще наблюдается потеря морфологической стабильности. Тем не менее, мы считаем, что этот подход открывает путь к достижению гладкого осаждения лития.

2.4. Заключение

С помощью различных экспериментальных методик было установлено, что до начала формирования вискеров литий осаждается и диффундирует в наклонные границы зерен у поверхности электрода, достраивая их, что приводит к выталкиванию зерен. Эти наблюдения позволили предложить механизм, универсально описывающий процесс осаждения лития при заряде, включающий два этапа: стадию планарного осаждения и стадию образования и роста вискеров в результате вторичной нуклеации.

Предложенный механизм позволил подтвердить решающую роль процессов массопереноса внутри металлического электрода, а также установить параметры, при которых можно добиться более долгого планарного осаждения. Одним из возможных путей решения данной задачи стало изменение структуры самого электрода, а именно – уменьшение среднего размера зерен путем добавления примеси галлия.

Несмотря на полученные экспериментальным путем данные, механизм самодиффузии лития в твердом электроде остается не до конца понятным. Известно, что массоперенос в электроде возможен тремя различными способами: самодиффузия по объему металла, зернограничная диффузия и диффузия по поверхности (в случае лития и натрия – по межфазной границе металл-SEI). Так как экспериментальное исследование щелочных металлов на атомарном уровне сопряжено с рядом сложностей, далее мы рассмотрим пути самодиффузии лития в твердом электроде методами компьютерного моделирования.

Глава 3. Теоретическое моделирование самодиффузии в поликристаллических Li и Na

3.1. Методы моделирования

Использование компьютерного моделирования в материаловедении позволяет изучать и предсказывать процессы на молекулярном и атомарном уровнях в материалах, где аналогичное исследование экспериментальными методиками затруднительно ввиду особых свойств этих материалов и/или малого размера изучаемых объектов (например, точечные дефекты в металлах). Для таких металлов, как литий и натрий, роль моделирования в исследованиях сложно переоценить ввиду их высокой реакционной способности. Процессы электроосаждения металлов происходят на атомарном уровне, что соответствует масштабу молекулярной динамики и квантового моделирования.

3.1.1. Теория функционала плотности (DFT)

На сегодняшний день, самые распространенные методы моделирования объемных свойств металлов основаны на теории функционала плотности (Density Functional Theory, далее — DFT). DFT относят к *ab initio* методам (из первых принципов), основанным на решении уравнения Шредингера. Возможностью применения в материаловедении этот метод обязан Кону и Шэму, предложившим использовать функционал электронной плотности, а не волновые функции отдельных электронов, что позволило отойти от проблемы решения 3n-мерного уравнения и значительно сократить необходимые вычислительные мощности для моделирования как отдельных молекул, так и материала в целом [178].

DFT позволяет изучать как объемные свойства материала, так и получать структурную и энергетическую информацию о поверхности электрода [179]. Несомненным достоинством метода является возможность описания электронного переноса и химических реакций.

3.1.2. DFT-исследования лития

Тимо Якоб и др. на атомистическом уровне исследовали объемные и поверхностные свойства лития методом DFT [179]. В данной работе были рассчитаны параметры решетки, энергия когезии и объемный модуль упругости для различных кристаллических решеток лития (объемно-центрированной кубической, гранецентрированной кубической, гексагональной плотной упаковки, алмазной и простой кубической). Согласно экспериментальным данным, при стандартных условиях металлический литий характеризуется объемно-центрированной

кубической упаковкой, а при температурах ниже 78 К происходит фазовый переход в гексагональную и гранецентрированную кубическую объемные упаковки [180–182], для этих кристаллических структур полученные с использованием DFT данные хорошо согласуются с результатами экспериментов [179]. Также были рассчитаны поверхностные энергии граней (100), (110), (111), (133), (210), (211), (311), в результате чего самой стабильной поверхностью Li оказалась поверхность с индексами (100), что не типично, так как в щелочных металлах с ОЦК-решеткой самой стабильной поверхностью обычно является (110) [183,184]. Молекулярно-динамические расчеты с использованием различных полуэмпирических подходов также сообщают о том, что поверхность (100) для Li является более стабильной, чем (110), а экспериментальных данных, к сожалению, недостаточно. Для данной поверхности (100) в работе [179] были рассмотрены всевозможные пути самодиффузии лития по поверхности и показано, что наиболее предпочтительным механизмом диффузии атома Li на поверхности является прыжковый механизм, причем все диффузионные процессы активируются при температурах значительно ниже комнатной.

3.1.3. Молекулярная динамика (MD)

Для непосредственного наблюдения смещения атомов на большие расстояния больше подходит метод молекулярной динамики, так как он позволяет моделировать системы на несколько порядков большего размера, чем DFT. Метод молекулярной динамики основан на классической механике Ньютона и используется для описания движения частиц в различных материалах, а также для предсказания статистических и динамических свойств материалов на атомном уровне.

В классической молекулярной динамике атомы представлены в виде материальных точек, взаимодействующих в соответствии с эмпирическими потенциалами, неявно моделирующими поведение электронной подсистемы. Использование уравнений движения Ньютона для описания динамики атомов объясняется их относительно большим размером и массой по сравнению с электроном, поэтому в большинстве случаев квантовыми эффектами можно пренебречь (исключением является атом водорода в некоторых случаях). Такой подход сильно упрощает вычисления и позволяет моделировать относительно большие системы. Помимо этого, молекулярная динамика позволяет получить основную информацию об энергетических и структурных свойствах системы, коэффициент термического расширения, теплоемкость и теплопроводность, параметры плавления материала, функцию радиального распределения и коэффициент диффузии для жидкостей и многое другое.

Так как поведение электронной подсистемы в молекулярной динамике не рассматривается явно, то точность вычислений зависит от выбранного межатомного потенциала (или «силового поля»). Кроме того, в большинстве межатомных потенциалов зафиксированы парциальные заряды, поэтому описать поляризацию или перенос электрона, используя молекулярную динамику, невозможно.

3.1.4. Виды межатомных потенциалов, используемых для моделирования металлов

Силовые поля, используемые в молекулярной динамике для описания металлических систем, основаны на методе погруженного атома (EAM), в основе которого лежит соотношение:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\phi_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

где E_{tot} – общая потенциальная энергия, F_i – энергия внедрения атома i и функция эффективной плотности электронов (ϕ_i) атома i , $\varphi_{ij}(r_{ij})$ – простой парный потенциал, описывающий электростатическое взаимодействие. Силовые поля, относящиеся к классу EAM, являются полуэмпирическими, так как получены с использованием экспериментальных данных или *ab initio* расчетов. К этому классу относятся потенциалы EAM, MEAM – модифицированный метод погруженного атома, 2NN-MEAM – модифицированный метод погруженного атома, учитывающий взаимодействие со второй координационной сферой [185].

Белашенко и Островский разработали EAM-потенциал для жидких металлов (Ga и Bi) на основе экспериментальных данных парных корреляционных функций жидкой фазы, энергии атомизации, модуля объемного сжатия и плотности жидкого металла [186]. В последствии аналогичный потенциал был разработан для жидкого лития [187]. Далее это силовое поле было скорректировано и обладало параметрами, независящими от температуры [188], что сделало его более универсальным в использовании. Дальнейшие модификации силового поля привели к возможности использования его для исследования лития при высоких температурах (20000-30000 K) и давлениях (15-20 ГПа) [189].

MEAM-потенциалы являются усовершенствованной версией EAM-потенциалов: общая форма потенциала аналогична EAM, но эффективная электронная плотность содержит угловые вклады, а также MEAM выполняет функцию скрининга, ограничивая количество вычисляемых взаимодействий до ближайших соседей [185]. Баскес параметризовал MEAM-потенциал для 26-ти элементов (в том числе лития) [190], а Юань предложил другой MEAM-потенциал для лития с улучшенными характеристиками и возможностью предсказывать необъемные свойства, например, поверхностную энергию кристалла [191].

Как говорилось ранее, EAM-потенциалы параметризовались в основном для исследования металлов жидкой фазы; а MEAM, хоть и предназначался для исследования объемных и

поверхностных свойств кристаллических материалов, учитывает только ближайшее окружение атомов, что в некоторых случаях приводит к разногласиям с результатами экспериментальных данных [185]. Для более точных исследований свойств кристаллических материалов были разработаны модифицированные силовые поля, учитывающие взаимодействие не только ближайших соседей, но и влияние «второго круга» – 2NN-MEAM [192]. Для лития известно несколько 2NN-MEAM-потенциалов, параметры которых довольно сильно отличаются в связи с использованием авторами разных физических свойств [193–195].

3.1.5. Потенциалы машинного обучения (MLIP)

Как было упомянуто ранее, чаще всего используются две модели для описания межатомного взаимодействия: молекулярная динамика, использующая эмпирические межатомные потенциалы и позволяющая моделировать относительно большие атомные системы, но сильно ограниченная точностью доступного силового поля, и квантово-механические модели (например, теория функционала плотности), очень точные, но вычислительно дорогие и ограниченные сотнями атомов и сотнями пикосекунд времени моделирования [196,197].

Потенциалы, зарекомендовавшие себя в МД-расчетах и основывающиеся на методе погруженного атома (EAM, MEAM, 2NN-MEAM), характеризуются ограниченной точностью и не всегда способны выполнять поставленные задачи, поскольку новые интересующие системы становятся больше и сложнее, а требования к точности и предсказуемости – жестче. В связи с этим возник спрос на создание принципиально нового подхода.

Межатомные потенциалы, полученные с использованием машинного обучения (Machine Learning Interatomic Potential, далее – MLIP), сочетают в себе точность квантово-механических моделей и эффективность классических межатомных потенциалов. Существует несколько типов силовых полей, полученных с помощью машинного обучения: NNP (High-dimentional neural network potential) или потенциал многомерных нейронных сетей, GAP (Gaussian Approximation Potential) или потенциал приближения Гаусса, SNAP (Spectral Neighbor Analysis Potential) или потенциал спектрального анализа соседних атомов, MTP (Moment Tensor Potential) или потенциал тензора момента. Все эти потенциалы способны достигать точности, сравнимой с DFT, существенно превосходя возможности традиционных силовых полей. В результате применения этих силовых полей к одним и тем же металлическим системам, выяснилось, что наименьшее среднеквадратичное отклонение энергий и сил получается при использовании MTP и GAP, но стоит отметить, что GAP является одним из самых дорогостоящих в вычислительном отношении [197,198].

3.1.6. Силовые поля МТР

Силовые поля МТР основаны на линейной регрессии и инвариантных полиномах. Строительным блоком данных потенциалов являются тензоры моментов или тензоры инерции атомного окружения [198]. Любой заданный потенциал $V^*(u)$, если он достаточно гладкий, можно аппроксимировать полиномом $p(u) \approx V^*(u)$. По заданному симметричному $p(u)$ можно рассмотреть полином:

$$p^{sym}(u_1, \dots, u_n) = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} p(u_{\sigma_1}, \dots, u_{\sigma_n}), \quad (2)$$

тогда $V^*(u) \approx p^{sym}(u)$. Аналогично можно рассмотреть p^{sym} для вращений и отражений. Следовательно, можно построить базис таких многочленов $b_\nu(u)$ и выбрать:

$$V^*(u) \approx V(u) := \sum_\nu c_\nu b_\nu(u). \quad (3)$$

Такой подход реализуется для маленьких систем до 10 атомов [199], так как число перестановок в системе из n атомов равно $n!$, т.е. растет слишком быстро. А.Шапеев предложил базис множества всех полиномов, инвариантных относительно перестановки, вращения и отражения, вычислительная сложность которых оценивается как $O(n)$ [198]. Подход заключается в использовании в качестве $V = V(u)$ полиномов момента инерции атомного окружения $M = M_{\mu, \nu}(u)$:

$$M_{\mu, \nu}(u) := \sum_{i=1}^n |u_i|^{2\mu} u_i^{\otimes \nu}, \quad (4)$$

где $\omega^{\otimes \nu} := \omega \otimes \dots \otimes \omega$ – это произведение Кронекера ν копий вектора $\omega \in \mathbb{R}^d$. Таким образом, ν -мерный тензор $M_{\mu, \nu}(u) \in (\mathbb{R}^d)^\nu$ для каждого u . Вычисление $M_{\mu, \nu}(u)$ экспоненциально зависит от ν , поэтому эффективность вычисления $M_{\mu, \nu}(u)$ зависит от установленного максимального значения ν . Кроме того, пространство полиномов $|u_i|^2$ можно заменить любым другим пространством функций, зависящих от $|u_i|$ и ν [198].

3.1.7. Активное обучение межатомных потенциалов

Силовые поля MLIP основаны на разделении энергии межатомного взаимодействия на вклады отдельных атомов, то есть представляют собой функцию положений соседних атомов с сотнями и более параметров. Эти параметры можно определить, исходя из значений энергий, сил и напряжений, полученных с помощью квантово-механических расчетов для разнообразного набора конфигураций атомов. Массив подходящих атомных конфигураций называется обучающим набором, а процесс поиска параметров на основе этого набора — обучением, или тренировкой, силового поля [196].

Важной особенностью силовых полей MLIP является их способность аппроксимировать поверхности потенциальной энергии с произвольной точностью путем увеличения числа

параметров и конфигураций, составляющих обучающий набор. Составление хорошего обучающего набора является нетривиальной практической задачей, так как он должен сделать MLIP интерполяционным для всех конфигураций, не только внутри области обучения, но и для конфигураций, отсутствующих в наборе [200]. Как правило, обучающий набор генерируется с помощью специальных процедур выборки конфигураций случайных возмущений кристалла [201] или конфигураций, полученных *ab initio* МД или классической МД с использованием уже имеющихся потенциалов [202].

Методы активного обучения позволяют в автоматическом режиме прогнозировать возможность экстраполяции обучающегося потенциала на заданные конфигурации и дальнейшего обучения на этих конфигурациях, выбор которых производится также автоматически. В сравнении с пассивным обучением, где потенциал обучается на всем заданном обучающем наборе, активное обучение реализует стратегию запроса – алгоритмический критерий принятия решения, может ли данная конфигурация обрабатываться полученной моделью MLIP или необходимо переобучение на других квантово-механических данных для выбранной конфигурации [196] (Рисунок 3.1).

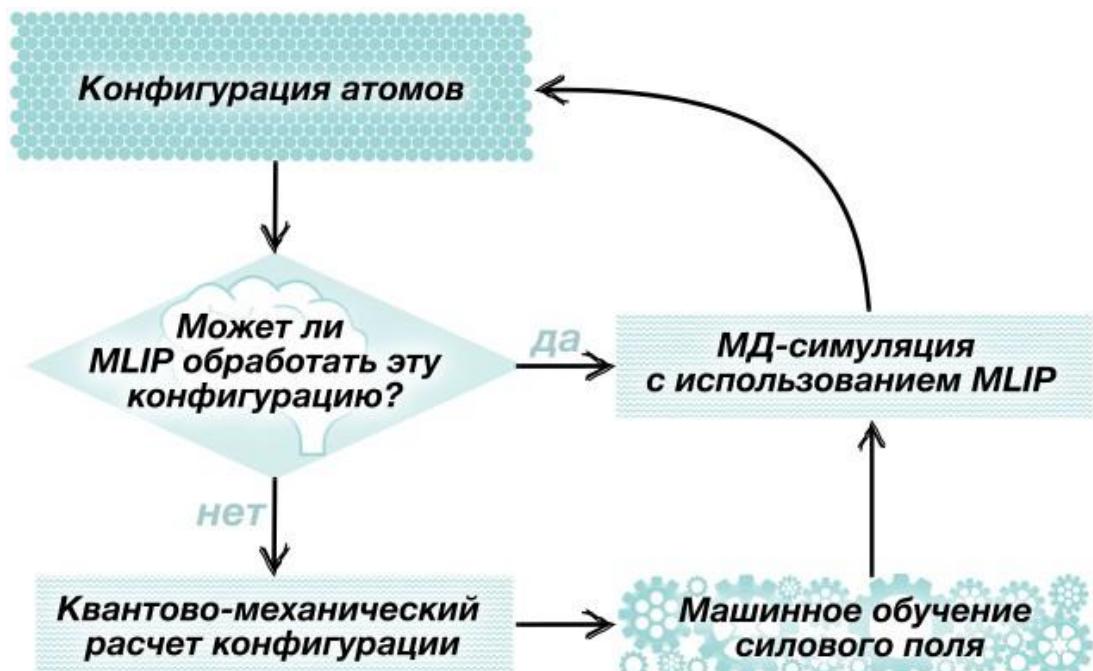


Рисунок 3.1. Схема активного обучения силового поля

3.2. Выбор силового поля для молекулярно-динамического моделирования диффузионных процессов в литии

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [203]¹.

3.2.1. Классические силовые поля для моделирования лития (EAM, 2NN-MEAM)

В нашем исследовании мы сравнили результаты моделирования MLIP с данными, полученными при использовании следующих классических силовых полей: потенциала группы EAM, опубликованного Давидом Белашенко в 2013 году [189] (далее – B13), потенциала группы EAM Nichol A. и Ackland G.J. [204] (далее – N16), потенциала группы 2NN-MEAM, разработанный Kim Y. et al. [193] (далее – K12) и еще одного потенциала группы 2NN-MEAM Ko W.S. [195] (далее – K17). Потенциалы MEAM не включены в настоящее исследование, поскольку существующие реализации литиевых силовых полей MEAM, разработанные Baskes M.I. [190] и Yuan X. et al. [191] уже продемонстрировали плохую производительность [185].

В Таблице 5 представлен оптимизированный набор параметров силовых полей EAM (B13 и N16), использованных в данной работе. К числовым параметрам силового поля EAM относятся: число точек в функции плотности N_ρ , шаг сетки для функции плотности $\Delta\rho$, число точек для функции парного потенциала N_r , шаг сетки для функции парного потенциала Δr , радиус отсечки взаимодействия r_{cut} (Å); кроме того, силовое поле характеризуется следующими параметрами решетки: числом значений параметров решетки $N_{lattice}$, коэффициентом масштабирования S , постоянной решетки a_0 , а также типом решетки (в случае Li – объемно-центрированная кубическая или bcc).

Таблица 5 Оптимизированный набор параметров EAM потенциалов для лития с объемно-центрированной кубической атомной упаковкой [204]

	$a_0, \text{Å}$	$r_{cut}, \text{Å}$	N_ρ	$\Delta\rho$	N_r	Δr	$N_{lattice}$	S	Тип решетки
B13	3,490	7,500	100001	$1,000 \times 10^{-3}$	10001	$1,000 \times 10^{-3}$	3	6,941	bcc
N16	3,510	4,563	10000	$5,000 \times 10^{-2}$	10000	$4,563 \times 10^{-4}$	3	7,000	bcc

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [203] A.V. Sergeev, A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina. Computational insight into the grain boundary structure and atomic mobility in metallic lithium // Acta Materialia. – 2022, –Vol. 233, – P. 117988. 1,19 п.л. EDN: MDJOBB. Импакт-фактор 9.3 (JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%.

В Таблице 6 представлен оптимизированный набор параметров силовых полей 2NN-MEAM, использованных в данной работе. Основными свойствами являются энергия когезии E_c (эВ/атом), равновесное расстояние между соседними атомами r_e (Å) и модуль объемного сжатия B (10^{12} дин/см 2).

Таблица 6. Оптимизированный набор параметров 2NN-MEAM потенциалов для лития с объемоцентрированной кубической атомной упаковкой [193]

	E_c	r_e	B	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	C_{min}	C_{max}	d
K17	1,65	2,97	0,14	0,68	1,35	1,30	3,19	3,20	1,01	7,68	3,63	0,17	1,64	0,07
K12	1,65	3,02	0,13	0,95	1,65	1,00	4,00	1,00	2,30	5,00	0,5	0,16	2,80	0,05

3.2.2. Создание силового поля MLIP для моделирования систем, содержащих литий

Силовое поле, использованное в данной работе, основано на описании локального атомного окружения с помощью момента тензора. В частности, использовали шаблон МТР 16-го уровня с 8 базисными функциями в радиальном разложении и энергией отсечки 5.0 Å [205]. Обучение силового поля проводили с использованием алгоритма активного обучения на основе 6 изначальных конфигураций (3 кристаллические структуры с объемоцентрированной кубической решеткой и 3 расплава), каждая из которых состояла из 128 атомов. Для первой итерации результаты расчета DFT, выполненного для шести исходных конфигураций, использовались для получения исходных параметров силового поля MLIP. На каждой итерации текущая версия силового поля использовалась для параллельного запуска МД-моделирования всех шести исходных конфигураций. МД-моделирование для трех кристаллических систем проводилось при повышении температуры от 300 К до 450 К, тогда как три жидких системы моделировались при 400 К, 450 К и 500 К. Моделирование автоматически прекращалось, когда силовое поле испытывало серьезные трудности с описанием встречающихся атомных конфигураций. Плохо описанные конфигурации были сохранены как новые кандидаты на расширение обучающего набора. Следующая итерация начиналась с расчетов DFT новых конфигураций обучающего набора и повторного обучения силового поля. Процесс продолжался до тех пор, пока не удалось выполнить МД-моделирование всех систем без каких-либо плохо описанных конфигураций (т. е. перехода в режим экстраполяции). Всего для тренировки силового поля потребовалось 13 итераций и около четырехсот вычислений DFT. Стоит отметить,

что процесс был полностью автоматизирован, поэтому процедура обучения не отнимает у исследователя много времени.

3.2.3. DFT-вычисления для тренировки силового поля MLIP

Как было упомянуто выше, для тренировки силового поля были использованы расчеты DFT. Все эти вычисления проводили с помощью программного пакета VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*) с использованием функционала обобщенного градиентного приближения (GGA) Пердью-Берка-Эрнцерхофа (PBE) и псевдопотенциалов на основе проекционно-присоединенных волн (PAW) для описания оставных электронов, энергией отсечки плоской волны 220 эВ, а сетка k -точек была выбрана с использованием схемы Монхорста-Пака с плотностью $3 \times 3 \times 3$ для моделирования суперячеек, содержащих 128 ± 1 атом (размер ячейки ~ 14 Å).

3.2.4. Тестирование силового поля MLIP

Для проверки точности MLIP методом молекулярной динамики моделировали три объемные суперячейки лития с ОЦК-решеткой размером $4 \times 4 \times 4$ элементарных ячеек с использованием фиксированной постоянной решетки 3,49565 Å: идеальная структура (128 атомов), структура с вакансией (127 атомов) и структура с одним междоузельным атомом (129 атомов). Аналогичные системы были промоделированы в DFT. Для оценки сходимости результатов моделирования были сопоставлены значения энергий, рассчитанные с помощью силового поля (E_{MLIP}) и DFT (E_{DFT}). Результат приведен на рисунке 3.2, значения энергии системы скорректировали на среднее значение энергии, предсказанной методом DFT для соответствующей системы.

Примечательно, что значение среднеквадратической ошибки значений энергии, полученных методом МД (с использованием MLIP) по отношению к эталонному DFT, составляет $<0,3$ мэВ на атом, что делает его более доступной альтернативой DFT при необходимости линейного масштабирования параметров моделирования (размера ячейки и длительности симуляции).

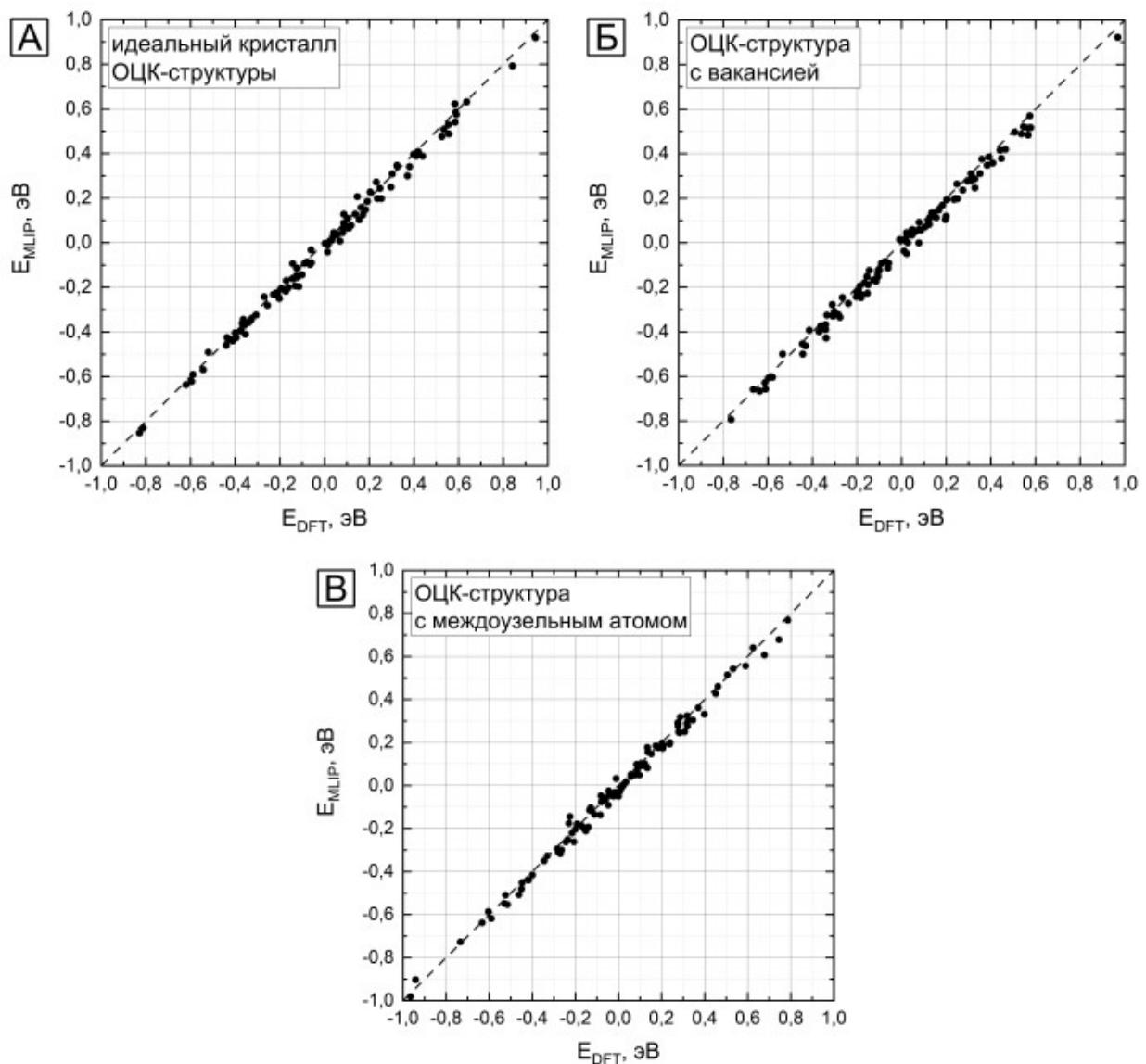


Рисунок 3.2. Значения энергии, рассчитанные с помощью МД (MLIP) в сравнении с DFT для 100 случайных конфигураций: а) идеального объема; б) структуры с одной вакансией; в) структуры с одним междуузельным атомом

3.2.5. Сравнение силовых полей

Для выбора наиболее подходящего силового поля мы рассчитали фундаментальные параметры объема лития и сравнили полученные результаты между собой и с ранее опубликованными данными экспериментов и DFT. Наиболее интересующими нас параметрами являются энергии образования дефектов, поэтому для четырех классических потенциалов и силового поля MLIP мы рассчитали энергии образования вакансии и междуузельного атома при 0 К и при 300 К. Кроме того, для дальнейшего моделирования неравновесных дефектов в литии важно, чтобы силовое поле хорошо описывало не только кристаллическую фазу металла, но и аморфную (или расплавленную). Поэтому мы рассчитали параметры фазового превращения (плавления) лития, т. е. температуру плавления $T_{пл}$, энталпию плавления $H_{пл}$ и относительное

изменение объема при плавлении ΔV_{nl} , которые являются важными показателями способности потенциала описывать атомное разупорядочение, способное возникать на определенных границах зерен [206]. Для оценки температуры плавления был использован метод существующих фаз [207].

Первоначально смоделировали суперячейку лития ОЦК структуры размером 12x12x24 элементарных ячеек, которую термостатировали при 410 К при изотерма-изобарных условиях (NPT) в течение 15 пс. Затем атомы в одной половине суперячейки (кристаллическая часть 12x12x12 элементарных ячеек) фиксировали и исключили из интегрирования, а другую половину плавили при 600 К при изотерма-изохорных условиях (NVT) в течение 10 пс с последующим уравновешиванием жидкой фазы при изотерма-изобарных условиях (NPT) при 500 К. После этого скорости атомов внутри «кристаллической» области были восстановлены и интегрирование движения этих атомов было возобновлено. Для всей ячейки моделирования устанавливали общую температуру $T_{\text{нач}}$ (с сохранением направлений скоростей) при изобарно-адиабатических условиях (NPH), в результате чего ячейка моделирования приходила в равновесие, а температура менялась до среднего значения ≈ 452 К. Для статистики провели данную процедуру 4 раза, выбирая разные значения $T_{\text{нач}}$, два из которых были выше температуры плавления лития (465 К и 480 К) и два – ниже (430 К, 445 К). Результаты измерения температуры плавления представлены на рисунке 3.3, а числовые значения температуры, энталпии и изменения объема при плавлении приведены в таблице 7.

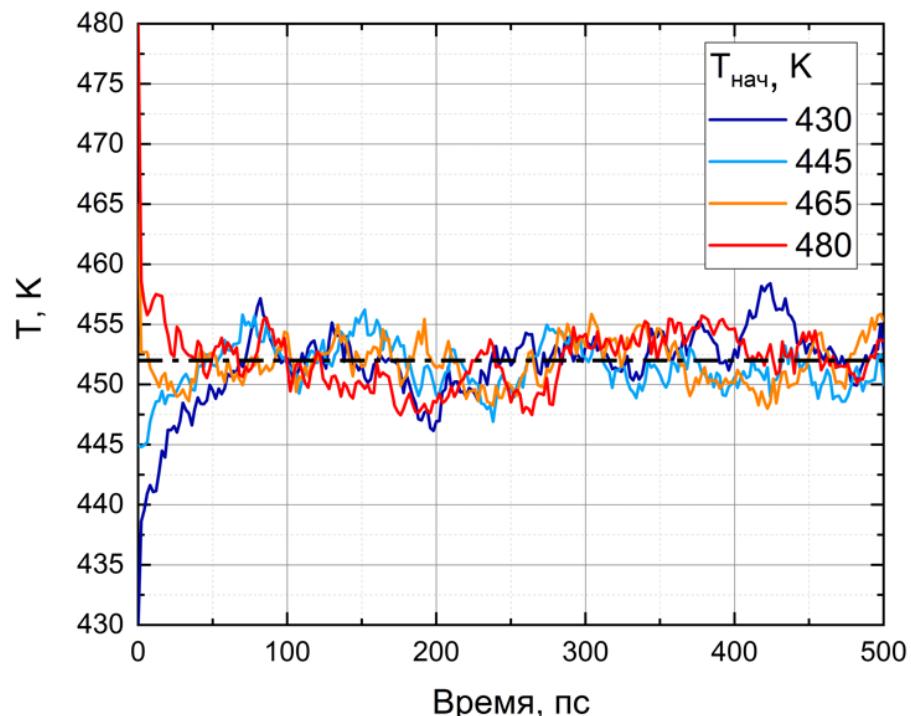


Рисунок 3.3. Колебания температуры для четырех моделей системы MLIP (МД), различающихся начальной температурой. Чёрная пунктирная линия обозначает среднюю температуру – 452 К

Таблица 7 Свойства кристаллического лития, полученные МД-моделированием при использовании разных потенциалов в сравнении с экспериментальными данными и данными DFT-расчетов. a – постоянная решетки, $E_{\text{м/у.ат.}}$ – энергия образования междоузельного атома, $E_{\text{вак.}}$ – энергия образования вакансии, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энталпия плавления, $\Delta V_{\text{пл}}$ – относительное изменение объема при плавлении, $E_{\text{м/у.ат.}}^{300K}$ – энергия образования междоузельного атома при 300 К, $E_{\text{вак.}}^{300K}$ – энергия образования вакансии при 300 К.

	Эксп.	DFT	MLIP	K12	K17	B13	N16
$a, \text{ \AA}$	3,510[208]	3,441	3,442	3,488	3,408	3,441	3,510
$E_{\text{м/у.ат.}}, \text{ эВ}$	-	0,58	0,56	0,66	0,48	1,28	0,65
$E_{\text{вак.}}, \text{ эВ}$	0,34[209]	0,51	0,49	0,40	0,50	0,80	0,48
$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	454[210]	-	452±2	418[193]	443[195]	487±2	660±2[204]
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ кДж/моль}$	2,93[210]	-	2,92	2,92[193]	2,80[195]	4,42	4,80
$\Delta V_{\text{пл}}, \%$	1,65[210]	-	1,51	2,56[193]	1,55[195]	5,73	1,75
$E_{\text{м/у.ат.}}^{300K}, \text{ эВ}$	-	-	0,44	0,65	0,44	0,78	0,68
$E_{\text{вак.}}^{300K}, \text{ эВ}$	-	-	0,45	0,45	0,46	0,59	0,47

Результаты, полученные моделированием лития с силовым полем MLIP, хорошо согласуются со всеми экспериментальными данными и значениями энергии образования точечных дефектов в кристалле, полученными в рамках DFT. Примечательным является также способность данного потенциала наиболее точно (в сравнении с другими) воспроизводить параметры плавления, хотя в процесс обучения MLIP это не входило.

Значения данных параметров, полученные с использованием потенциалов группы 2NN-MEAM, также хорошо согласуются с экспериментальными данными. Силовые поля группы EAM хуже воспроизводят экспериментальные (и/или DFT) значения выбранных параметров. Применение силового поля EAM B13 приводит к значительно завышенным значениям энталпии плавления и изменения объема, в то время как соответствующее значение температуры плавления прогнозируется достаточно хорошо. Потенциал группы EAM N16 для лития хорошо воспроизводит параметры кристаллической фазы, но значительно завышает значения температуры и энталпии плавления, что создатели данного силового поля связывают с квантовыми эффектами ядер лития [204].

Кроме того, мы оценили относительное время вычисления, затрачиваемое на моделирование с тем или иным потенциалом. В таблице 8 представлены результаты оценки времени моделирования. Низкоуровневые силовые поля группы EAM (B13 и N16) показали самые быстрые результаты. Высокоуровневые потенциалы группы 2NN-MEAM (K12 и K17) требуют гораздо большего расчетного времени при прочих равных условиях. И, наконец, силовое поле MLIP, позволяющее получать результаты с точностью квантово-механических расчетов, требует наибольшее количество времени. Например, среднее значение оценки времени моделирования с MLIP превосходит время, затрачиваемое на моделирование с EAM-потенциалом B13, в 15 раз; а в сравнении с потенциалами группы 2NN-MEAM – всего в 2 (Таблица 8).

Таблица 8 Относительное время, затрачиваемое на моделирование с тем или иным потенциалом

Потенциал	MLIP	K12	K17	B13	N16
Отн. время	15	7	8	1	1/3

Чтобы оценить возможность прогнозирования подвижности атомов внутри границы зерен методом молекулярной динамики, мы смоделировали жидкую фазу лития, используя тот же набор силовых полей. Для оценки коэффициента самодиффузии лития мы провели серию моделирования жидкой фазы в соответствии со следующей процедурой. Ячейку лития с ОЦК-структурой размером 8x8x8 элементарных ячеек (1024 атома) плавили при 600 К (800 К для N16) в изотерма-изобарных условиях (NPT), а затем уравновешивали в течение 10 пс при температуре плавления, предсказанной для конкретного силового поля методом, описанным ранее (Таблица 7). Затем температуру понижали до интересующей (T_{probe}) и снова уравновешивали в течение 10 пс. После этого снова запускали процесс моделирования при данной температуре T_{probe} в изотерма-изобарных условиях (NPT). Низкие значения T_{probe} приводят к быстрой кристаллизации, поэтому мы учитывали только те модели, которые давали динамику жидкой фазы во времени не менее 75 пс.

Из значений среднеквадратичного отклонения атомов были рассчитаны значения коэффициента самодиффузии лития. Полученные данные сравнили с ранее опубликованными экспериментальными данными (рисунок 3.4). На рисунке 3.4 видно, что все силовые поля, за исключением N16 группы EAM, достаточно точно воспроизводят экспериментальные значения [211,212] коэффициента самодиффузии расплавленного лития.

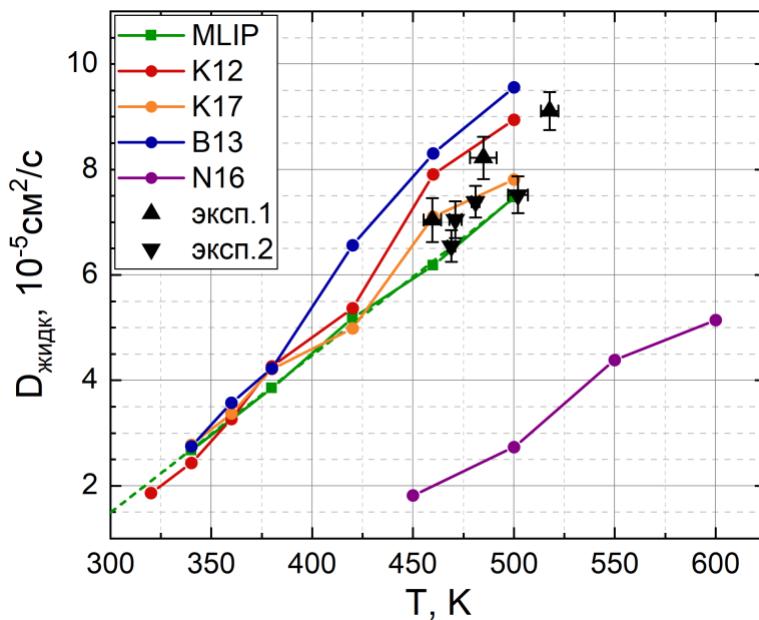


Рисунок 3.4. Коэффициент самодиффузии лития в жидкой фазе

Прямое сравнение подвижности атомов на границе зерен в твердом литии при комнатной температуре и в жидком литии при температуре плавления (436 К) было бы некорректным. По этой причине мы провели моделирование жидкого лития, переохлажденного до 320 К. При более низких температурах происходила слишком быстрая спонтанная кристаллизация, что не позволило собрать достаточное количество статистических данных и точно оценить коэффициент диффузии (D_{liq}). Тем не менее, линейная экстраполяция результатов MLIP дает значение $D_{liq} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с (при 300 К), которое мы далее использовали в качестве эталона.

3.3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии лития и натрия
Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [213]¹.

3.3.1. Выбор конфигурации междуузельного атома в металлах с ОЦК-структурой

Точечные дефекты, их энергетика и подвижность в мягких и легких металлах, таких как литий и натрий представляют собой интересную область исследований, которая до сих пор остается слабо изученной. В данном разделе мы изучили особенности поведения точечных дефектов (междоузельных атомов и вакансий) в объеме лития и натрия, на примере температурной зависимости коэффициента диффузии этих дефектов.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [213] A.V. Sergeev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina. Anomalous temperature dependence of self-interstitial diffusivity in metallic lithium and sodium // Materialia. – 2023, – Vol. 28, – Р. 101718. 0,90 п.л. EDN: QVAHMO. Импакт-фактор 2,9(JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 60%.

Ранее опубликованные результаты расчетов, основанные на применении классических потенциалов и теории функционала плотности (DFT) [214], позволили предсказать, что самой энергетически выгодной конфигурацией междуузельного атома в металлах с ОЦК-структурой являются $<111>$ -гантель (два атома, находящихся в одном и том же узле решетки) или $<111>$ -краудион, т.е. четыре атома, разделяющие три узла решетки вдоль оси $<111>$ (рисунок 3.5).

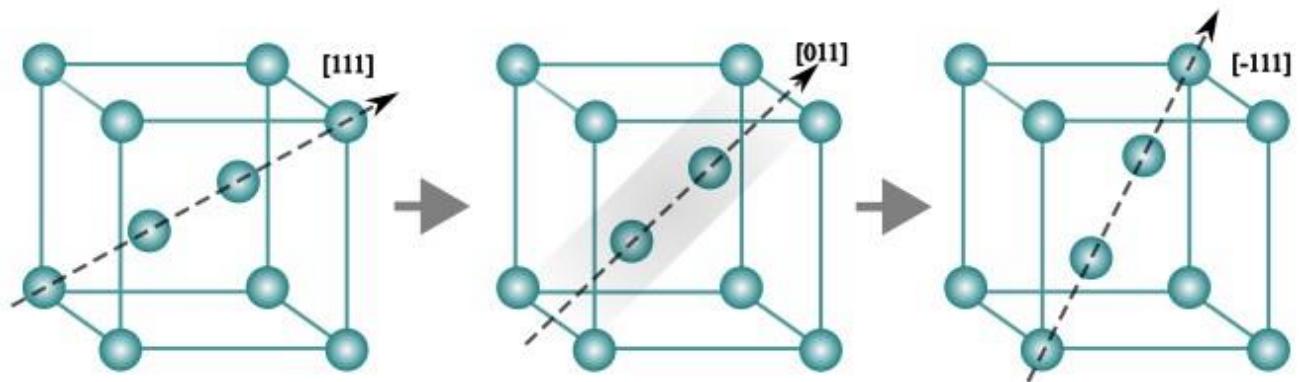


Рисунок 3.5. Схема вращения краудиона с промежуточным состоянием гантели $<110>$

Поскольку два начальных состояния после релаксации приводят к практически одинаковой конфигурации, далее для простоты такая конфигурация обозначена как «краудион». Имеющиеся данные позволяют предположить, что энергетический барьер для миграции краудионов по оси $<111>$ является относительно низким. Оценки энергетического барьера миграции с использованием кривых восстановления электросопротивления дали значение ~ 54 мэВ [215]. Результаты DFT-расчетов работы [214] хорошо согласуются с этими экспериментальными данными. Установлено, что междуузельные атомы в щелочных металлах (Li, Na, K) и переходных металлах 5-й группы (V, Nb, Ta) подвижны уже при 6 К [216]; в Cr, Mo и W (элементы 6-й группы) подвижность междуузельного атома активируется при 40, 35 и 27 К соответственно. DFT-расчеты миграции междуузельного атома в ванадии предсказали очень низкий энергетический барьер около 0,01 эВ, тогда как для молибдена барьер вообще отсутствует (в пределах погрешности расчета) [217]. В целом энергия активации диффузии обычно сравнима или ниже тепловой энергии ($E_a \leq k_b T$) для междуузельного атома в металлах с ОЦК-решеткой. В этих условиях экспоненциальный множитель закона Аррениуса $\exp(E_a/k_b T)$ сходится к своему пределу (1,0), и температурная зависимость исчезает. В то же время процесс миграции дефектов нельзя точно представить в виде последовательности отдельных прыжков, ограниченных пересечением энергетического барьера. В качестве альтернативы было предложено одномерное броуновское движение [218] в качестве модели диффузии краудионов. Используемое уравнение Ланжевена описывает движение «свободной» частицы с эффективной

массой m^* , движущейся под действием стохастической силы $f(t)$ в вязкой среде с коэффициентом сопротивления γ :

$$m^* \ddot{x} = -\gamma \dot{x} + f(t). \quad (5)$$

Принимая во внимание, что средняя кинетическая энергия должна составлять $3/2k_b T$, где k_b – постоянная Больцмана, а T – температура, и предполагая, что случайная сила $(\overline{f(t)} = 0)$ не смещена и дельта-коррелированная, можно вывести уравнение коэффициента диффузии [219]:

$$D = \frac{k_b T}{\gamma}. \quad (6)$$

В ранних теоретических работах [220,221] было рассмотрено рассеяние дефектов на тепловых фононах и установлено, что коэффициент сопротивления пропорционален плотности фононов и

$$\gamma \simeq \gamma_w k_b T. \quad (7)$$

Применимость этого соотношения в металлах с ГЦК-структурой была подтверждена экспериментально [222] и методом МД-моделирования [223–225]. Однако моделирование дислокационных линий в металлах с ОЦК-решеткой выявило наличие постоянного члена γ_0 [226,227]:

$$\gamma \simeq \gamma_0 + \gamma_w k_b T. \quad (8)$$

Более того, МД-моделирование высокоподвижных междуузельных дефектов в ОЦК-металлах [218,219,228,229] показало $\gamma \simeq \gamma_0$, т.е. коэффициент диффузии линейно увеличивается с температурой. Большие усилия были предприняты Сунберном и Дударевым [230] для разработки новой теории, объясняющей, что периодичность системы может привести к появлению постоянного члена γ_0 (коэффициента сопротивления) даже в случае незначительного энергетического барьера миграции.

Все рассмотренные выше уравнения касаются низкобарьерной одномерной диффузии вдоль одной из кристаллографических осей $<111>$. В объеме металла процесс становится трехмерным из-за переключения оси $<111>$ в связи с возможностью образования одной из короткоживущих конфигураций междуузельного атома с более высокой энергией, а именно гантели $<110>$, «тетраэдра», $<100>$ или «октаэдра», как показано на рисунке 3.5. Время, необходимое для перехода процесса диффузии из одномерного в трехмерный, определяется частотой вращения междуузельного атома f_{rot} . В случае вольфрама молекулярная динамика предсказывает частоту вращения $f_{rot} = 6.59 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{[0.358eV]}{k_b T}\right)$ Гц [229] с энергией активации, близкой к разнице энергий между $<111>$ - и $<110>$ -конфигураций междуузельного атома, оцененной методом DFT. Следует отметить, что при 500 К для обнаружения одного события вращения требуется в среднем 1 нс МД-моделирования, а МД-расчеты ниже 500 К моделируют только одномерный процесс диффузии [230]. Однако в случае более высоких частот

вращения моделируемые траектории МД являются результатом двух мешающих процессов: одномерной миграции и переключения осей.

В этой главе мы рассмотрели результаты МД-моделирования диффузии точечных дефектов (вакансии и междуузельного атома) в литии и натрии с ОЦК-структурой. Чтобы обеспечить точность моделирования, мы использовали межатомные потенциалы машинного обучения (MLIP) для Li и Na. Процесс трехмерной диффузии мы разделили на два компонента: одномерную диффузию краудиона вдоль оси $<111>$ и вращения краудиона между осями. В пределах МД-траекторий были выделены сегменты одномерного движения с целью точного расчета коэффициента одномерной диффузии для миграции краудиона, который оказался практически независим от температуры, предположительно из-за малого значения энергетического барьера миграции.

3.3.2. Детали вычислений

МД-моделирование проводили с помощью программного пакета LAMMPS с использованием термостата Нозе-Гувера. Для каждой рассматриваемой температуры фиксированное значение плотности определяли на основе предварительного моделирования объема металла в изотерма-изобарных условиях (NPT). Ячейка моделирования содержала $16 \times 16 \times 16$ элементарных ячеек, т.е. 4096 ± 1 атом в зависимости от типа дефекта. Для каждого исследуемого случая создавали по три независимые МД-траектории длительностью 10 нс каждая с целью оценки расхождения результатов. Для определения координат дефектов внутри ячейки моделирования использовали метод Вигнера-Зайтца, реализованный в пакете «Ovito».

МД-моделирование выполняли с использованием межатомных потенциалов группы 2NN-MEAM, разработанных Ко W.S. и др. для Li [195] и Na [231], и силовых полей машинного обучения (MLIP). Обучение и результаты тестирования силового поля MLIP для моделирования литиевых систем было рассмотрено в предыдущей главе. Аналогичным образом было натренировано и протестировано силовое поле MLIP для моделирования натриевых конфигураций.

3.3.3. Силовые поля для моделирования Na

Для моделирования натриевых систем мы использовали 2 силовых поля: MLIP, обученный аналогично литиевому, и потенциал группы 2NN-MEAM [231]. Силовое поле MLIP для натрия было натренировано аналогично силовому полю MLIP для лития, что подробно описано в предыдущем разделе.

Для проверки точности MLIP методом молекулярной динамики были смоделированы объемные суперячейки лития с ОЦК-решеткой размером 4x4x4 элементарных ячеек, структура с вакансией (127 атомов) и структура с одним междуузельным атомом (129 атомов). Аналогичные системы были смоделированы в DFT. Для оценки сходимости результатов моделирования были сопоставлены значения энергий, рассчитанные с помощью силового поля (E_{MLIP}) и DFT (E_{DFT}). Результат приведен на рисунке 3.6, значения энергии системы скорректировали на среднее значение энергии, предсказанной методом DFT для соответствующей системы.

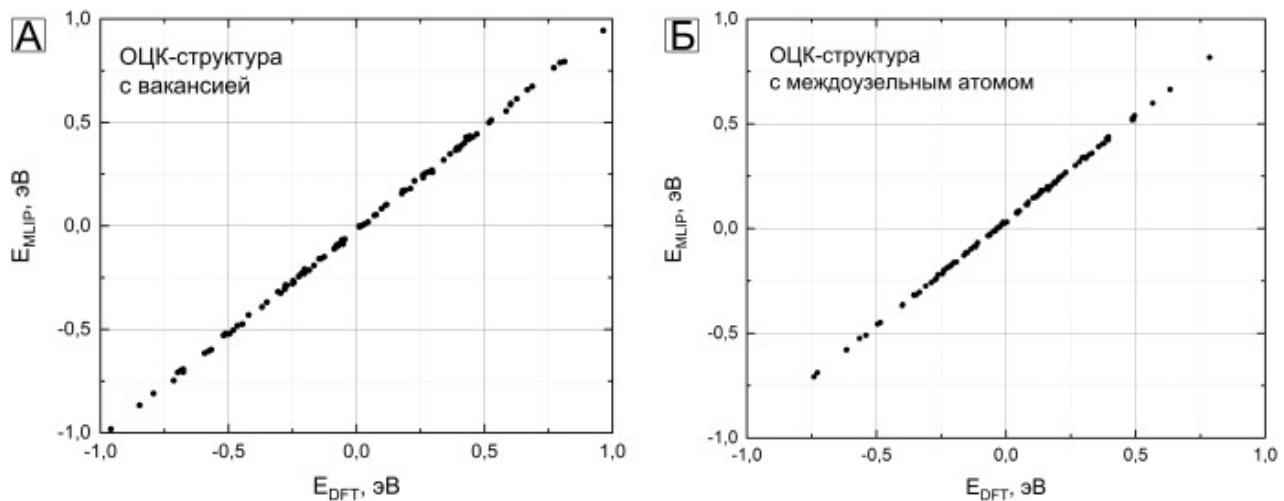


Рисунок 3.6. Значения энергии, рассчитанные с помощью МД (MLIP) в сравнении с DFT для 100 случайных конфигураций: а) структуры с одной вакансией; б) структуры с одним междуузельным атомом

Примечательно, что значение среднеквадратической ошибки значений энергии, полученных методом МД (с использованием MLIP) по отношению к эталонному DFT, составляет $\sim 0,1$ мэВ на атом, что делает его более доступной альтернативой DFT при необходимости линейного масштабирования параметров моделирования (размера ячейки и длительности симуляции).

В Таблице 9 представлен оптимизированный набор параметров силового поля 2NN-MEAM для моделирования натриевых систем. Основными свойствами являются энергия когезии E_c (эВ/атом), равновесное расстояние между соседними атомами r_e (\AA) и модуль объемного сжатия B (10^{12} дин/см 2).

Таблица 9 Оптимизированный набор параметров 2NN-MEAM потенциала для моделирования натрия с объемоцентрированной кубической атомной упаковкой

	E_c	r_e	B	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	$C_{\min.}$	$C_{\max.}$	d
K20	1,113	3,63	0,08	0,80	2,00	1,30	3,19	3,20	2,80	3,50	1,03	0,40	2,80	0,07

Для анализа достоверности данных, получаемых моделированием с использованием представленных потенциалов, мы рассчитали параметры плавления натрия, аналогично тому, что было получено ранее для лития.

В таблице 10 представлено сравнение температуры T_{nl} и энталпии плавления ΔH_{nl} натрия, а также относительного изменения объема при плавлении $\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{тв}}$ натрия, полученных с помощью молекулярной динамики с использованием двух ранее указанных потенциалов и данных, полученных экспериментально. Значения, полученные МД-моделированием с использованием MLIP, хорошо воспроизводят значения результатов эксперимента, чего нельзя сказать о данных, полученных МД-моделированием с использованием потенциала группы 2NN-MEAM. Стоит отметить, что набор параметров для натриевого потенциала был разработан авторами [231] для моделирования бинарной системы Na-Sn и их целью было точное воспроизведение поведения системы в целом, а не отдельных металлов Na и Sn. К сожалению, других данных о разработке высокоуровневых натриевых потенциалов группы 2NN-MEAM в литературе не представлено.

Таблица 10 Параметры плавления натрия, полученные экспериментально и МД-моделированием с использованием силовых полей 2NN-MEAM и MLIP

Свойство	Эксперимент	2NN-MEAM	MLIP
T_{nl} , К	370,95[210]	472,2	$356,16 \pm 0,19$
$\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{тв}}, \%$	2,5[210]	3,36	$2,99 \pm 0,02$
ΔH_{nl} , кДж/моль	2,60[210]	3,29	$2,560 \pm 0,015$

Расчеты DFT выполнялись с помощью пакета Vienna ab initio Simulation Package (VASP) [232] с использованием функционала обобщенного градиентного приближения (GGA) Пердью-Берка-Эрнцерхова (PBE) [233] и метода проекторов дополненных волн (PAW) [234] для описания оставных электронов, а сетка k-точек была выбрана с использованием схемы Монкхорста-Пака с плотностью 3x3x3 для моделирования суперячеек, содержащих 128 ± 1 атом (размер ячейки ~ 14 Å). В качестве базисного набора использовали плоские волны с энергией отсечки равной 300 эВ для Li и 200 эВ для Na. Критерием сходимости геометрии была минимизация максимальной межатомной силы до 10 мэВ/Å. Для оценки миграционного барьера краудионов был использован метод упругой ленты (nudged elastic band) [235].

3.3.4. Энергия образования точечных дефектов в литии и натрии

В данной главе мы рассмотрим точечные дефекты (вакансии и междуузельные атомы) в объеме щелочных металлов (литии и натрии). Под междуузельными атомами подразумеваются также $<111>$ -краудионы, хотя они и содержат несколько атомов вследствие релаксации решетки. Как правило, как для металлов с ОЦК-решеткой [229], так и для ГЦК-металлов [236], энергия образования междуузельного атома на 1–2 эВ выше, чем энергия образования вакансии. Это приводит к большей концентрации вакансии в объеме металла, а значит способствует вакансационному механизму самодиффузии в этих металлах. Но согласно нашим результатам, в случае легкоплавких щелочных металлов энергия образования междуузельного атома (краудиона) составляет всего $\approx 0,5$ эВ (таблица 11).

Таблица 11 Энергия образования точечных дефектов в объеме лития и натрия (в эВ), рассчитанные методом DFT

Металл	$E_{вак.}$	E_{111}	$E_{110} - E_{111}$	$E_{TH} - E_{111}$
Li	0,494	0,574	0,057	0,109
Na	0,351	0,517	0,023	0,065

В таблице 11 собраны данные основных термодинамических характеристик точечных дефектов в объеме Li и Na, рассчитанные с использованием метода DFT: энергия образования вакансий E_{vac} , энергия образования $<111>$ -краудиона E_{111} , энергия перехода из $<110>$ -гантеля в $<111>$ -краудион $E_{110} - E_{111}$, энергия перехода из тетраэдрической конфигурации междуузельного дефекта в $<111>$ -краудион $E_{TH} - E_{111}$. Исходя из этих данных, можно ожидать сопоставимых концентраций дефектов обоих типов. Мы также обнаружили, что энергетические барьеры миграции междуузельных атомов чрезвычайно низки как для Li (0,2 мэВ), так и для Na (0,7 мэВ). Следует отметить, что последние значения являются приблизительными, поскольку они ниже точности метода расчета.

3.3.5. Температурная зависимость коэффициента диффузии точечных дефектов в объеме Li и Na

На рисунке 3.7 изображена температурная зависимость десятичного логарифма коэффициента диффузии вакансии в объеме лития и натрия в диапазоне от 100 К до 300 К. Изменение коэффициента диффузии вакансии с изменением температуры для обоих металлов подчиняется закону Аррениуса с энергиями активации 44 мэВ для Li и 101 мэВ для Na соответственно.

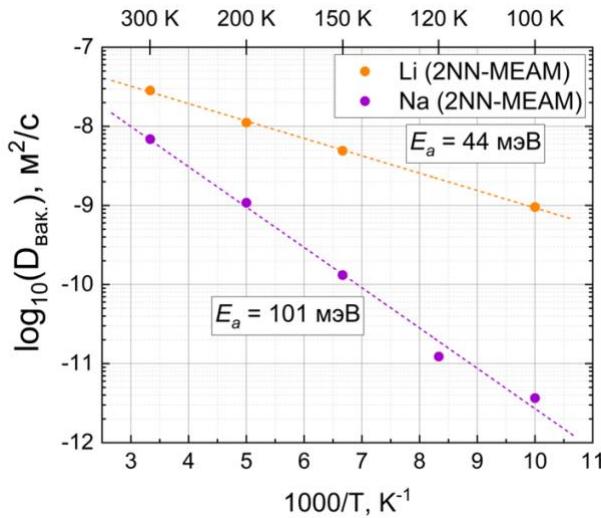


Рисунок 3.7. Зависимость коэффициента диффузии вакансии от температуры (в координатах Аррениуса)

Стоит отметить, что температурная зависимость коэффициента диффузии вакансии, представленная на рисунке 3.7, по закону Аррениуса является обычным явлением. А более низкие значения энергии образования вакансии и энергии активации процесса миграции, чем у переходных металлов с ОЦК-структурой [229], вероятно связаны с гораздо более низкой температурой плавления Li (454 K) и Na (371 K).

В отличие от ситуации с вакансиями, температурная зависимость коэффициента диффузии междуузельного дефекта $<111>$ -краудиона для обоих рассматриваемых металлов (Li и Na) не подчиняется закону Аррениуса (рисунок 3.8). Кроме того, значения коэффициента диффузии междуузельного дефекта лития (полученные с использованием потенциалов 2NN-MEAM и MLIP) и натрия (MLIP) убывают с ростом температуры. Такое явление ранее не наблюдалось.

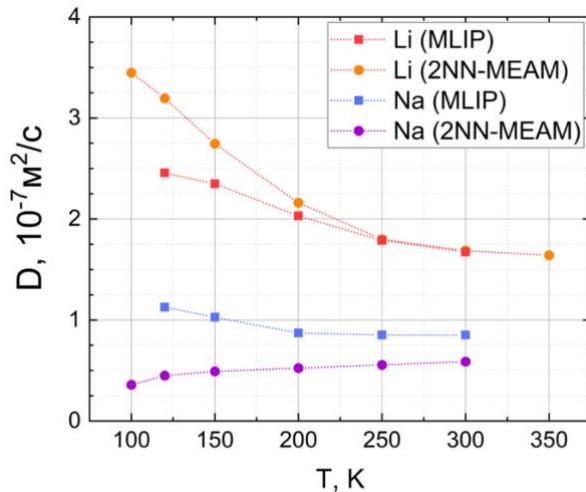


Рисунок 3.8. Зависимость коэффициента диффузии междуузельного дефекта от температуры

Данные температурной зависимости коэффициента диффузии междуузельного дефекта натрия, полученные с использованием силового поля группы 2NN-MEAM, показывают медленный линейный (в области 150 К – 300 К) рост, что соответствует данным по моделированию других металлов с ОЦК-структурой. Такое поведение коррелирует с выражением $\gamma \simeq \gamma_0$, рассмотренным ранее.

3.3.6. Причины аномальной температурной зависимости коэффициента диффузии Li и Na

Чтобы раскрыть причину аномальной температурной зависимости коэффициента диффузии Li и Na, показанную на рисунке 3.8 для Li (MLIP; 2NN-MEAM) и Na (MLIP), мы провели детальный анализ движения междуузельного дефекта, разделив это движение на два компонента – одномерные движения краудионов вдоль оси $<111>$ и события вращения междуузельного дефекта (т. е. смены оси $<111>$ на одну из конфигураций междуузельных дефектов с более высокой энергией). Температурная зависимость частоты вращения краудионов обоих металлов представлена на рисунке 3.9.

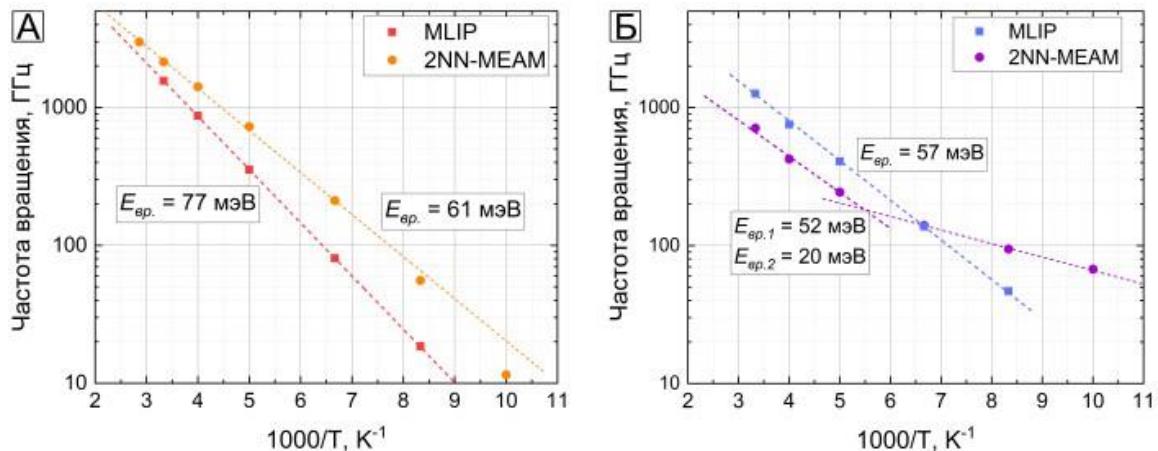


Рисунок 3.9. Зависимость частоты вращения краудиона Li (a) и Na (b) от температуры в координатах Аррениуса

Температурная зависимость вращения междуузельных дефектов обоих металлов подчиняется закону Аррениуса (рисунок 3.9). Полученные значения энергии активации вращения для Li близки к разнице энергий между конфигурациями междуузельных дефектов $<111>$ и $<110>$, предсказанный расчетами DFT (таблица 11). В случае натрия значения энергии активации вращения (52 и 57 мэВ), по-видимому, возникают из-за доступа к тетраэдрической конфигурации междуузельного дефекта, для которой энергия на 65 мэВ выше, чем для состояния краудиона, согласно результатам DFT. Однако в области низких температур МД-моделирование с использованием силового поля 2NN-MEAM фиксирует процесс вращения с энергией активации

20 мэВ, который можно отнести к промежуточному состоянию $<110>$ -гантели. Единственная необычная особенность — исключительно высокая частота вращения — до 2 ТГц при 300 К, что означает, что события вращения происходят в среднем каждые 0,5 пс в отличие от нескольких наносекунд в случае вольфрама [229]. Таким образом, кажущийся коэффициент диффузии междуузельного дефекта на рисунке 3.8, основанный на МД-траекториях длительностью 10 нс, описывает трехмерный процесс (за исключением данных, полученных при низкой температуре — 100 К).

Чтобы проследить одномерное движение краудионов, мы разделили МД-траектории на сегменты, каждый из которых состоял из непрерывной последовательности «прыжков» междуузельных дефектов вдоль одной конкретной оси $<111>$. Затем мы рассчитали среднее квадратичное смещение (MSD) на этих сегментах траектории одномерного движения $\langle X^2 \rangle(t)$. Результаты, полученные МД-моделированием лития с потенциалом MEAM, представлены на рисунке 3.10. При более высоких температурах частота вращения краудиона выше, а значит чаще прерывается одномерное движение, сокращая тем самым максимальную длину сегментов траектории. По этой причине рассчитать величину $\langle X^2 \rangle(t)$, представляемую на рисунке 3.10а, при высоких температурах можно только в пределах нескольких пикосекунд (9 пс для 200 К, 3 пс для 300 К). Тем не менее, этих данных достаточно, чтобы сделать вывод об отсутствии выраженной температурной зависимости коэффициента диффузии одномерного движения междуузельного дефекта в объеме металлов Li и Na. Следовательно, согласно уравнению $\gamma \simeq \gamma_w k_b T$ коэффициент сопротивления должен линейно зависеть от температуры в отличие от диффузии междуузельного дефекта в других металлах с ОЦК-структурой.

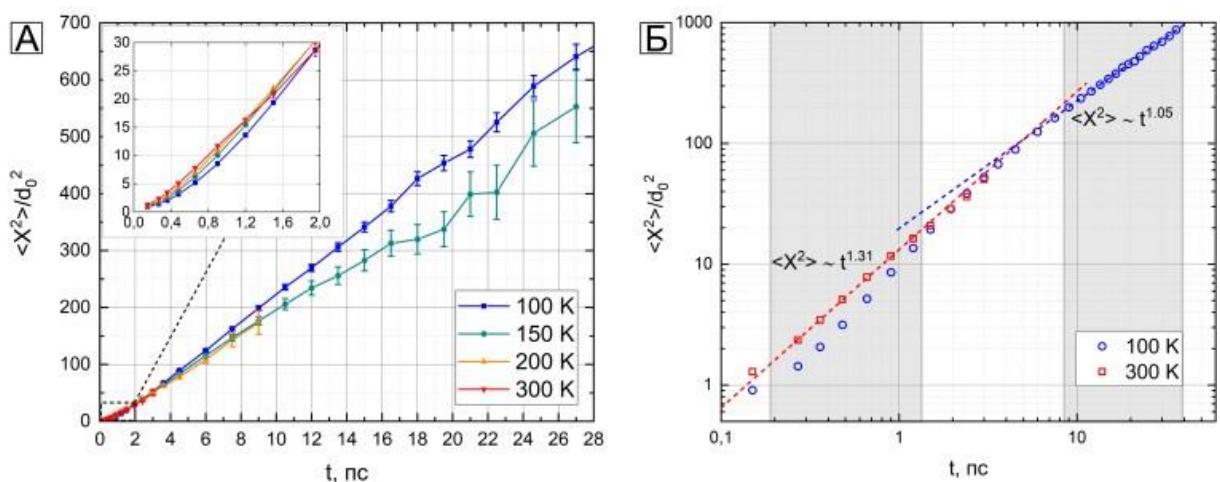


Рисунок 3.10. (а) Среднеквадратичное смещение краудиона $<111>$ в Li, рассчитанное с использованием потенциала 2NN-MEAM (столбики ошибок соответствуют стандартному отклонению, деленному на корень числа независимых сегментов траектории, используемых для усреднения). (б) Логарифмическое представление тех же данных. Линейные аппроксимации показаны пунктирными линиями; подходящие области обозначены серыми областями

На вставке в верхнем левом углу рисунка 3.10а видно, что в более узком временном диапазоне при малых временах зависимость $\langle X^2 \rangle(t)$ содержит нелинейную область. На рисунке 3.10б данные $\langle X^2 \rangle(t)$ для двух температур (300 К и 100 К) представлены в логарифмической форме: для данных, полученных при 300 К, $\langle X^2 \rangle \sim t^{1.31}$, что указывает на полубаллистическую диффузию в этом временном диапазоне. Здесь следует напомнить, что среднее время между вращениями составляет всего около 1 пс в условиях, близких к комнатной температуре. Т.е. по мере повышения температуры увеличение частоты вращения переводит одномерную диффузию в полубаллистический режим. На рисунке 3.10 мы представили данные для моделирования лития с использованием потенциала 2NN-MEAM, потому что в этом случае характер обратной зависимости коэффициента диффузии междуузельного дефекта наиболее выражен (рисунок 3.8). Результаты моделирования Li с использованием силового поля MLIP и моделирования Na с потенциалом 2NN-MEAM дают качественно такую же картину с показателями степени $\langle X^2 \rangle(t)$, равными 1,26 и 1,16 соответственно.

На рисунке 3.11 представлены графики среднеквадратичного смещения (MSD) на сегментах траектории одномерного движения $\langle X^2 \rangle(t)$, полученные при моделировании Na с использованием силового поля 2NN-MEAM. В отличие от других случаев, данные по натрию показывают отчетливую температурную зависимость коэффициента одномерной диффузии, как показано на рисунке 3.11в. Его можно хорошо аппроксимировать с помощью линейной функции при температурах выше 150 К. Такое поведение согласуется с теорией, если $\gamma \approx \gamma_0$ [230]. Баллистическая составляющая значительно меньше по сравнению с данными, полученными для Li с использованием 2NN-MEAM, поскольку значение показателя степени $\langle X^2 \rangle(t)$ достигает всего лишь 1,09.

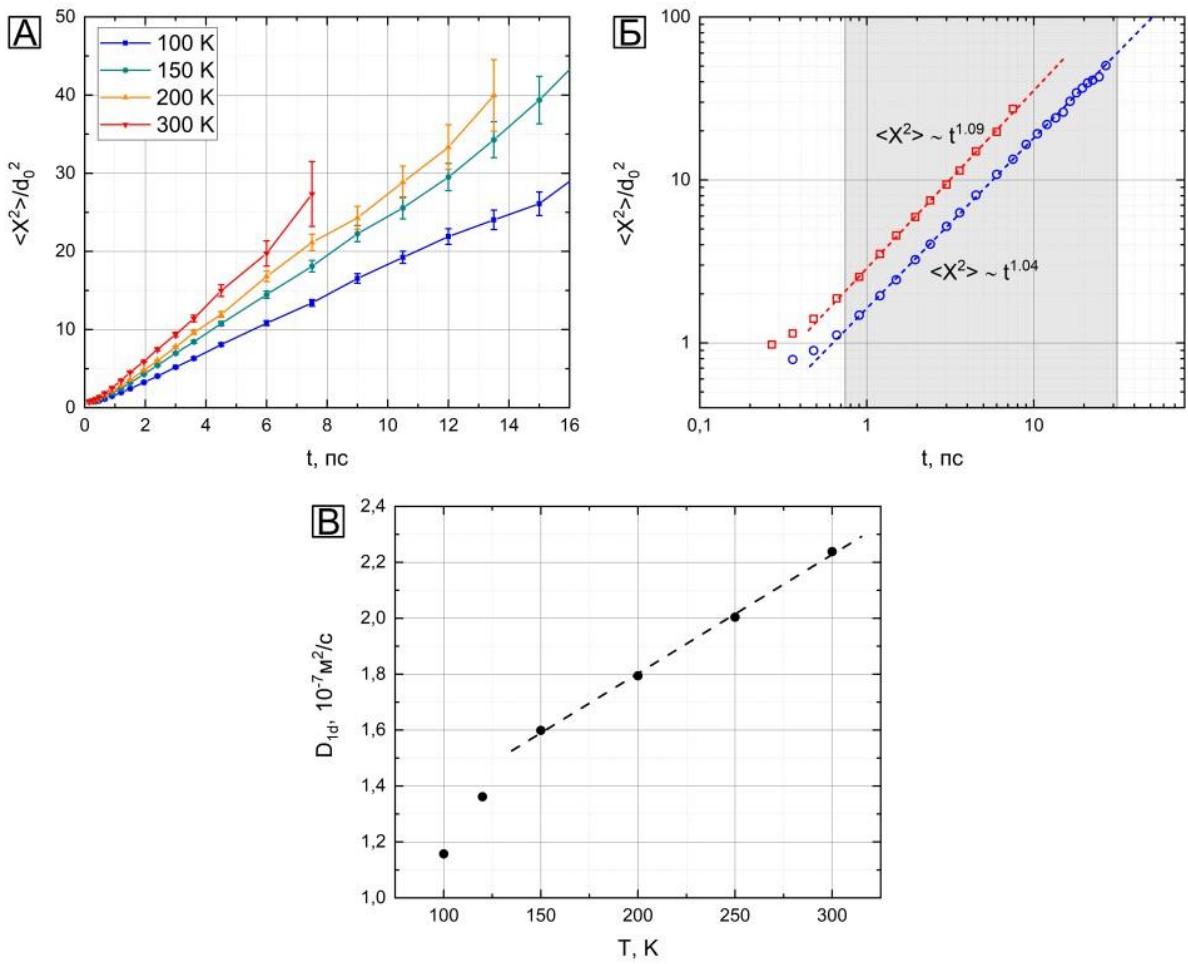


Рисунок 3.11.(а) Среднеквадратичное смещение краудиона $\langle 111 \rangle$ в Na, рассчитанное с использованием потенциала 2NN-MEAM (столбики ошибок соответствуют стандартному отклонению, деленному на корень числа независимых сегментов траектории, используемых для усреднения). (б) Логарифмическое представление тех же данных. Линейные аппроксимации показаны пунктирными линиями; подходящие области обозначены серыми областями. (в) Коэффициент одномерной диффузии

Для объяснения отрицательной температурной зависимости коэффициента диффузии междуузельного дефекта мы обратились к классическому описанию диффузии дефектов в кристаллической решетке [237]:

$$\langle R^2 \rangle = d^2 f_{hop} s_c, \quad (9)$$

где d^2 – квадрат расстояния между двумя соседними позициями перемещения дефекта, f_{hop} – средняя частота «прыжков», а s_c – коэффициент корреляции, который равен 1 для некоррелированных «прыжков». Для рассматриваемых нами систем данное уравнение можно переписать в виде:

$$D_{3D} = \frac{\langle X^2 \rangle_{1D} f_{rot}}{6}, \quad (10)$$

где d^2 заменили среднеквадратичным смещением (MSD) из-за одномерного движения краудиона, а f_{hop} заменили частотой вращения f_{rot} , а также предполагается, что коэффициент

корреляции $s_c = 1$. Действительно, все полученные МД-траектории удовлетворяют данному уравнению с погрешностью в пределах 5 %, как видно на рисунке 3.12.

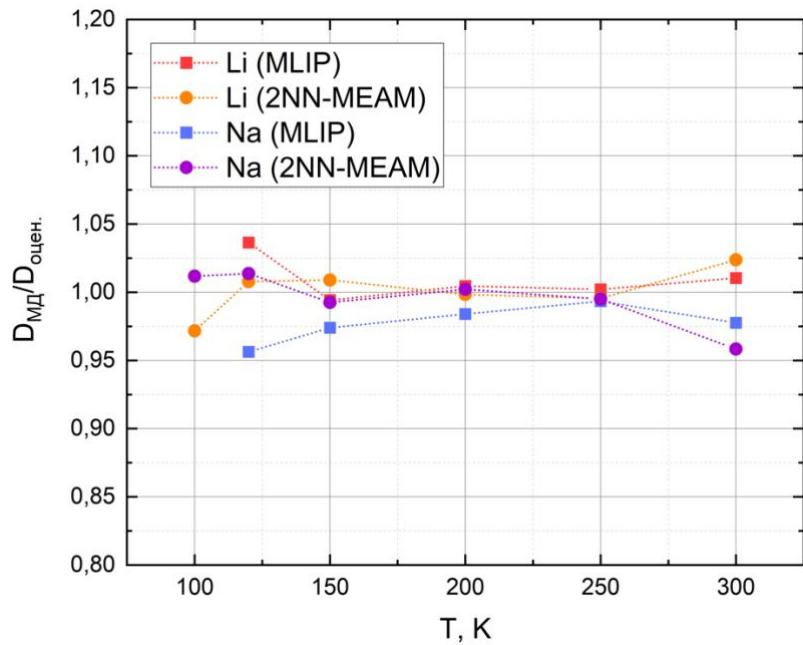


Рисунок 3.12. Соотношение кажущегося коэффициента диффузии, рассчитанного непосредственно из траекторий МД, и оценок, полученных с использованием уравнения (10)

Среднеквадратичное смещение (MSD) одномерных движений междуузельных дефектов можно рассматривать как результат одномерной броуновской диффузии:

$$\langle X^2 \rangle_{1D} = 2D_{1D}\tau_{rot}^\alpha(T), \quad (11)$$

где D_{1D} – коэффициент одномерной диффузии, независящий от температуры (рисунок 3.10а), $\tau_{rot}^\alpha(T) = 1/f_{rot}(T)$ – зависящее от температуры среднее время между событиями вращения краудиона, показатель степени α определяет режим диффузии: $\alpha=1$ для нормального режима и $\alpha=2$ для чисто баллистического режима. Теперь мы можем переписать уравнение (10) как:

$$D_{3D} = \frac{D_{1D}}{3f_{rot}^{\alpha-1}(T)}. \quad (12)$$

Таким образом, для полубаллистического режима одномерной диффузии кажущаяся трехмерная диффузия зависит от частоты вращения междуузельного дефекта, что и объясняет результирующую обратную температурную зависимость. Однако в случае моделирования Na с использованием силового поля 2NN-MEAM коэффициент одномерной диффузии D_{1D} напрямую зависит от температуры, а показатель степени α близок к 1, поэтому аномалия не наблюдается.

Различия в результатах МД-моделирования междуузельного дефекта, вероятно, вызваны разными значениями энергетического барьера миграции краудиона, предсказываемого рассматриваемыми межатомными потенциалами: 5,8 мэВ (MLIP) и 3,8 мэВ (2NN-MEAM) для лития, и 7,5 мэВ (MLIP) и 19,1 мэВ (2NN-MEAM) для натрия. Все эти значения значительно

превышают высоту потенциального барьера, рассчитанную методом DFT (<1 мэВ). Однако, когда потенциальный барьер ниже тепловой энергии $k_b T$ для рассматриваемого диапазона температур (100 – 300 К) температурная зависимость коэффициента одномерной диффузии D_{1D} незначительна для трех из четырех рассматриваемых случаев (Li-MLIP, Li-2NN-MEAM и Na-MLIP) и полубаллистический характер движения междуузельного дефекта становится более выраженным. В совокупности эти факторы приводят к обратной зависимости между кажущимся коэффициентом диффузии междуузельного дефекта и температурой. Потенциал 2NN-MEAM для Na предсказывает самое высокое значение энергетического барьера миграции краудиона, равное $k_b T$ при 220 К, что приводит к увеличению значения коэффициента одномерной диффузии D_{1D} с ростом температуры. Мы полагаем, что дальнейшее МД-моделирование с использованием уточненного межатомного потенциала или *ab initio* молекулярная динамика позволит воспроизвести пренебрежимо малый барьер миграции краудиона (<1 мэВ) и, как следствие, приведет к еще более выраженному уменьшению значения коэффициента диффузии междуузельного дефекта при росте температуры.

3.4. Моделирование зернограничной диффузии Li и Na

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [203,238]¹.

3.4.1. Моделирование межзеренной границы Li

Все МД-симуляции проводили с использованием программного пакета LAMMPS при помощи терmostата Нозе-Хувера. Ячейку моделирования границы зерен кручения $\Sigma 5$ (100) смоделировали путем объединения двух кристаллитов, повернутых относительно друг друга на угол 36,87°, соответствующий данной решетке узлов совпадения. Обратная плотность совпадающих узлов $\Sigma 5$ означает, что решетка узлов совпадения образована каждым пятым атомом соседних зерен (или другими словами, плотность совпадающих узлов равна 1/5). Во всех симуляциях границ зерен ось O_z была совмещена с осью вращения. Начальной величиной z (направления, соответствующего оси O_z) кристаллита установили 10 a (т.е. всего 20 a для всей суперячейки моделирования), где a — равновесная постоянная решетки для рассматриваемого

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [203] A.V. Sergeev, A.A. Rulev, Y.O. Kondratyeva, L.V. Yashina. Computational insight into the grain boundary structure and atomic mobility in metallic lithium // Acta Materialia. – 2022, –Vol. 233, – P. 117988. 1,19 п.л. EDN: MDJOB. Импакт-фактор 9.3(JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%. [238] Artem V. Sergeev, Yevgeniya O. Kondratyeva, Konstantin O. Borodin, Lada V. Yashina. Self-diffusion in bulk lithium and sodium and its impact on the whisker growth during electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2024, – Vol. 171, №12, – P. 120508. 0,71 п.л. EDN: RQTPKO. Импакт-фактор 3.3(JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%.

силового поля, полученная из предварительного моделирования объема лития при изотермно-изобарных условиях (NPT, 300 К и 1 бар). Начальные значения размеров x и y были установлены равными $2\sqrt{10}a$, в результате чего атомный слой содержал 40 атомов, а ячейка моделирования – 1600 атомов. Из-за периодических граничных условий ячейка моделирования содержала две независимые границы зерен. Чтобы предотвратить возможный коллапс двух границ зерен во время длительного МД-моделирования (который приводит к образованию единого кристаллита), внутри каждого кристаллита были зафиксированы небольшие блоки, содержащие по 90 атомов каждый. Хотя ориентация кристаллической оси внутри этих «жестких» блоков была фиксированной, кристаллиты могли свободно смещаться друг относительно друга как в плоскости xy , так и вдоль направления z . При моделировании применяли изотермно-изобарические нормальные условия (300 К, 1 бар). Для выполнения большого канонического сканирования микроструктуры (100) границы зерен кручения $\Sigma 5$ провели серию МД-расчетов. Структуры границы зерен кручения (110) были получены аналогичным образом. Размеры x и y составляли не менее 20 Å, а конкретные значения определялись условиями решетки узлов совпадения.

На рисунке 3.13 положения атомов усреднены за очень короткий интервал времени (2 пс), чтобы отфильтровать тепловое движение атомов вокруг их равновесных положений и сделать разницу между объемным кристаллом и границами зерен более очевидной. Хорошо видно, что структура границы зерна преимущественно аморфна и охватывает область 3–5 атомных слоев. Примечательно, что атомы внутри неупорядоченных атомных слоев гораздо более подвижны, чем в объеме. Чтобы количественно оценить этот эффект, для шести независимых состояний, удаленных друг от друга на 2 нс, мы рассчитали усредненные по плоскости xy смещения атомов за период 25 пс (Рисунок 3.14а).

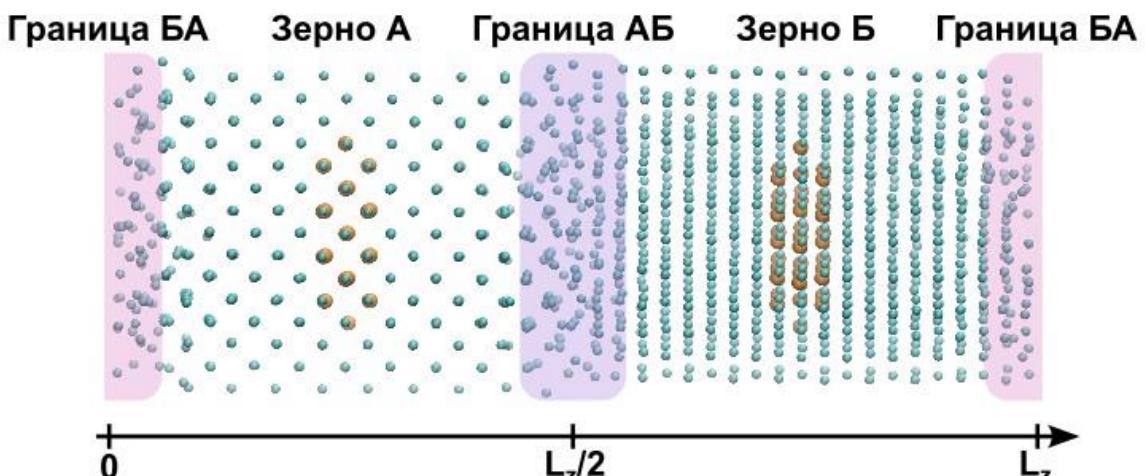


Рисунок 3.13. Модель структуры границы зерен кручения (100) $\Sigma 5$. Фиолетовым и розовым выделены области границ зерен, оранжевые атомы – фиксированные

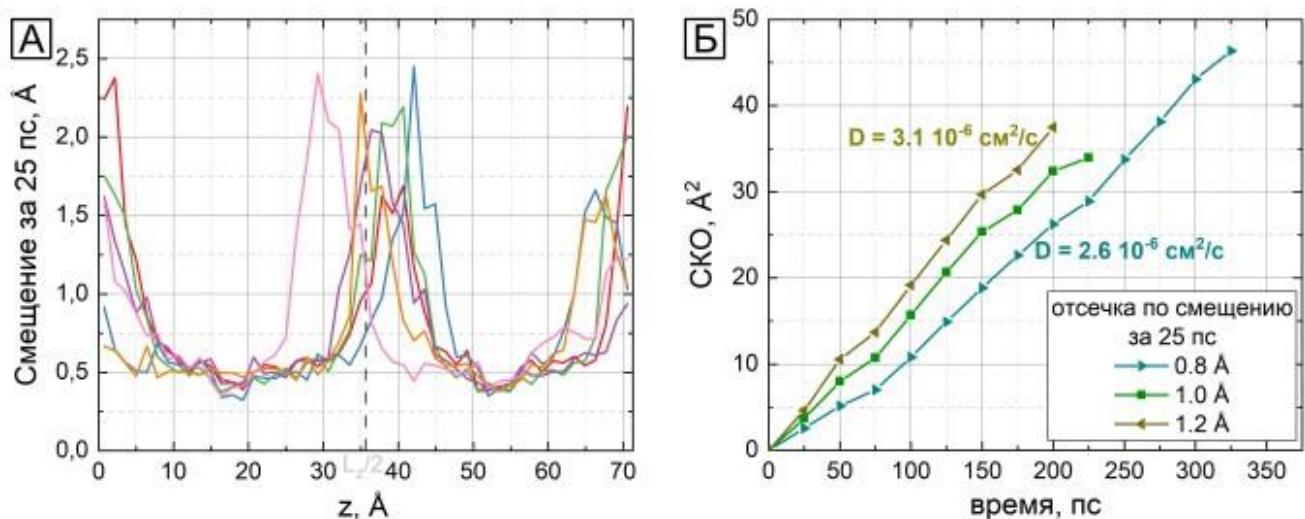


Рисунок 3.14. (а) Смещение атомов за 25 пс, усредненное по плоскости xy (параллельно границе зерен) в зависимости от координаты z ; (б) Среднее стандартное отклонение атомов границы зерен для трех различных пороговых значений смещения атомов

Два пика в центре и по краям периодической ячейки моделирования соответствуют положениям границ зерен. Ширина пика составляет приблизительно $10\text{--}15 \text{ \AA}$, что соответствует числу неупорядоченных атомных слоев на рисунке 3.13. Определить, находится ли тот или иной атом в межзеренной границе или объеме, можно по значениям атомного смещения. Чем больше величина атомного смещения атома, тем выше вероятность его нахождения в границе зерен. Мы выбрали условное пороговое значение атомного смещения и отнесли все атомы, характеризующиеся подвижностью выше пороговой, к границе зерен. Для более точной оценки мы использовали три различных пороговых значения ($0,8, 1,0$ или $1,2 \text{ \AA}$), выбранных на основе данных рисунка 3.14а, что привело лишь к незначительному изменению наклона среднеквадратичного отклонения атомов. Для трех выбранных пороговых значений угол наклона функции среднеквадратичного отклонения от времени (а значит и подвижность атомов) меняется не значительно. Используя общепринятое соотношение среднеквадратичного отклонения атомов $MSD = 6Dt$, рассчитали значение коэффициента диффузии D для атомов, отнесенных к границе зерна. Так как более точное определение порогового значения атомного смещения труднодостижимо, мы рассчитали примерный диапазон коэффициента диффузии D для атомов межзеренной границы, который составляет $2,6\text{--}3,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ в зависимости от используемого порога классификации. Подвижность атомов межзеренной границы лишь в ~ 5 раз ниже, чем у переохлажденного жидкого лития при 300 К. Аморфная структура межзеренной границы – нетипичное явление для металлического поликристалла с ОЦК-решеткой. Например, ранее изученные границы зерен в Al, Fe и W не являются аморфными. Возможным объяснением

аномально высокой подвижности атомов в межзеренной границе лития является его низкая температура плавления.

3.4.2. Моделирование поведения границ зерен в процессе электроосаждения

Для моделирования поведения границ зерен в процессе электроосаждения лития, в каждую из двух границ зерен внутри ячейки моделирования вводили по два дополнительных атома (т. е. всего 4 дополнительных атома). Всего было выполнено 50 итераций длительностью 3 нс каждая, в результате чего в каждую границу зерна было введено 100 атомов, что эквивалентно 2,5 дополнительным атомным слоям. Размеры ячейки моделирования в ходе наших расчетов не менялись, увеличивалась величина z ячейки. Расширение ячейки вдоль оси O_z показано на рисунке 3.15.

Для демонстрации изменения ячейки моделирования при внедрении атомов были выбраны результаты моделирования, полученные при использовании силового поля MLIP, но стоит отметить, что при использовании других потенциалов ячейка моделирования вела себя аналогично. Пунктирная линия на рисунке 3.15 представляет собой простую линейную модель, основанную на равновесном атомном объеме и полученную по формуле:

$$L_z(N) = L_z^{init} + \frac{Nv}{A_{xy}}, \quad (13)$$

где N – число добавленных атомов, v – равновесный объем атомов, полученные МД-моделирование объема кристалла лития, A_{xy} – площадь поперечного сечения ячейки моделирования, L_z^{init} – начальная длина ячейки (величина ячейки по оси O_z).

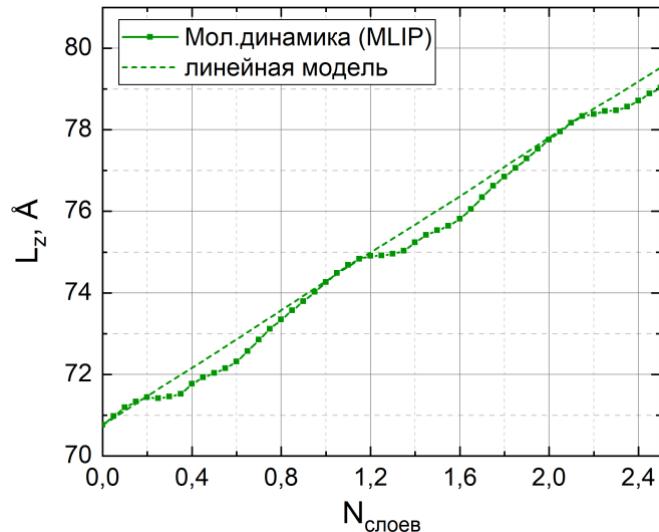


Рисунок 3.15. Изменение длины ячейки моделирования в результате внедрения атомов в области границ зерен. Пунктирная линия обозначает линейную модель, основанную на равновесном атомном объеме

Отклонение длины ячейки от эталонной пунктирной линии обусловлено изменением плотности в области границ зерен. Эти отклонения носят периодический характер, и картина повторяется после введения целого атомного слоя, что указывает на послойный рост кристаллитов. В ходе каждой последующей итерации МД-моделирования вновь введенные атомы свободно перераспределяются по границе зерен. После нескольких итераций это приводит к образованию нового кристаллического слоя. Таким образом, наши расчеты действительно воспроизводят рост кристаллитов за счет осаждения атомов на границе зерен и их последующего встраивания в кристаллическую решетку, как предполагалось на основании экспериментов, описанных в главе 2.

На рисунке 3.16 представлены графики энергии границ зерен, полученные при использовании всех рассматриваемых силовых полей. Функции энергии границ зерен $\sigma_{Gz}(N)$, энергии внедренного в границу зерен атома $E_{Gz}(N)$ и среднеквадратичное отклонение атомов СКО(N) также носят периодический характер.

Примечательно, что минимальная энергия границы зерен достигается, когда количество дополнительных атомов, добавленных к границе зерен, эквивалентно 20 % полного атомного слоя ($N_{слоев} = 0,2; 1,2; 2,2$ на рисунке 3.16а). Результаты моделирования при использовании высокоуровневых потенциалов группы 2NN-MEAM (K12 и K17) и силового поля MLIP предсказывают очень близкий энергетический профиль межзеренной границы. Потенциал группы EAM N16 качественно демонстрирует такой же энергетический профиль, но количественная оценка энергии границы зерен систематически завышена на 50 мДж/м², а результаты, полученные при использовании силового поля EAM B13, отличаются от результатов высокоуровневых потенциалов на 125 мДж/м² в минимуме энергии и на 150 мДж/м² в максимуме энергии. График на рисунке 3.16б иллюстрирует влияние текущего состояния границы зерна на энергию, необходимую для добавления нового атома в границу зерна:

$$E_{GBins} = E_{GB}(N + 1) - E_{GB}(N) - E_{at}, \quad (14)$$

где $E_{GB}(N)$ и $E_{GB}(N + 1)$ – энергии системы до и после внедрения атомов, а E_{at} – энергия кристалла лития с ОЦК решеткой на атом.

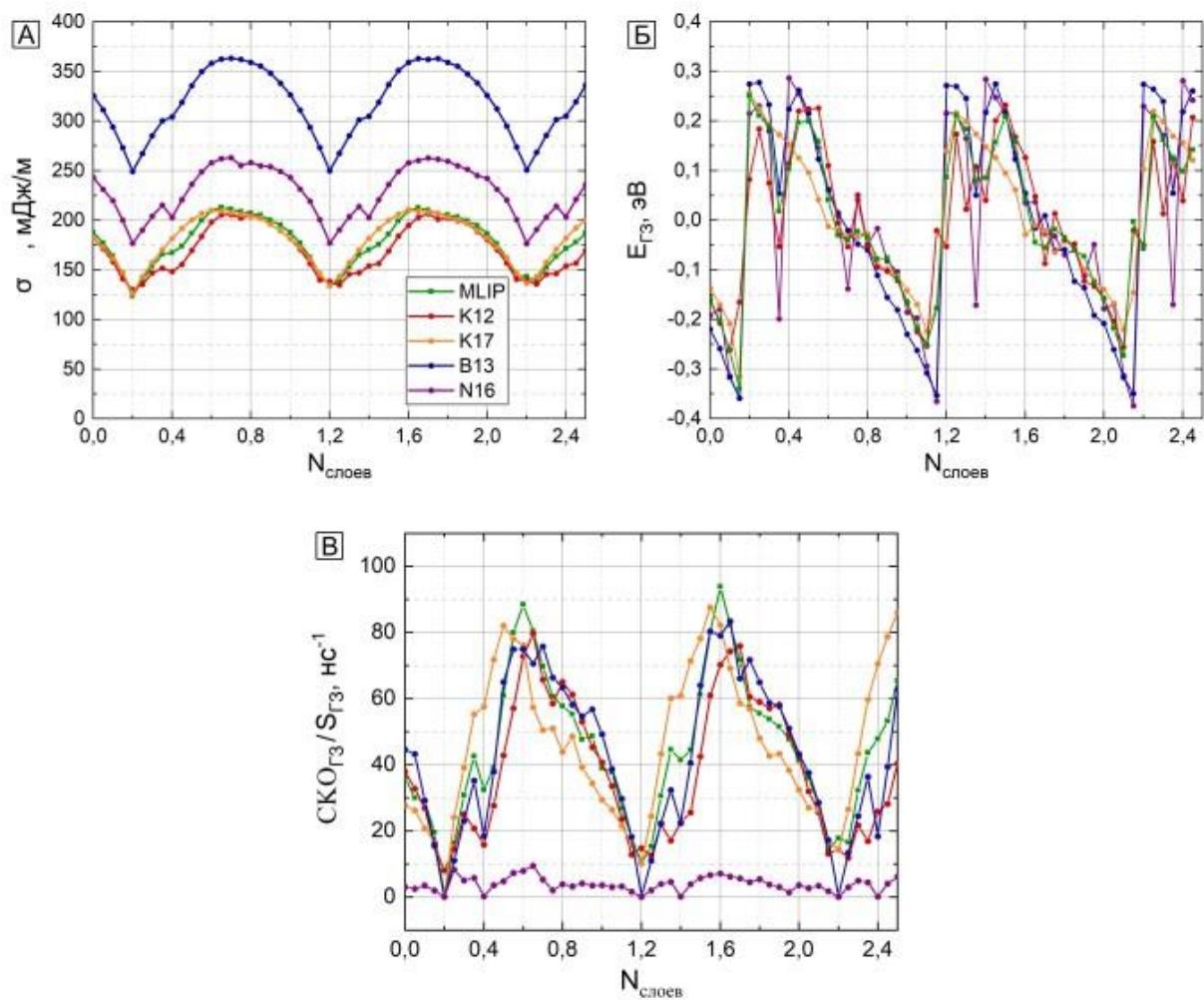


Рисунок 3.16. МД-моделирование границы зерен кручения (100) $\Sigma 5$ с непрерывным внедрением новых атомов (их количество измеряется в атомных слоях): (а) Энергия границы зерен; (б) Энергия внедрения атома в межзеренную границу; (в) Суммарное среднеквадратичное отклонение атомов на единицу площади межзеренной границы

Следует отметить, что для данной схемы моделирования состояния с отрицательными $E_{\text{ГЗ}}$ являются стабильными, поскольку переход атомов из объема в границу зерен возможен только по вакансионному механизму, что связано с увеличением общей энергии. Энергия внедрения атома в границу зерна, полученная при моделировании с использованием высокоуровневых потенциалов MLIP и группы 2NN-MEAM (K12 и K17) находится в промежутке от -0,25 до +0,2 эВ, тогда как значения $E_{\text{ГЗ}}$, полученные при использовании потенциалов группы EAM разбросана в более широком диапазоне [-0,35 эВ; +0,3 эВ]. Для всех рассмотренных силовых полей максимальное значение $E_{\text{ГЗ}}$ по-прежнему существенно ниже энергии образования междуузельных атомов (см. $E_{\text{м.ат.}}^{300K}$ в таблице 7). То же самое касается и образования вакансий в

объеме. Можно заключить, что на любой стадии роста кристаллитов границы зерен должны поглощать вакансию и междуузельные атомы из объема лития.

Для более подробного описания процесса массопереноса по границам зерен недостаточно знать коэффициент диффузии атомов (Рисунок 3.14б), необходимо также учитывать толщину межзеренной границы и ее объем, т.е. количество подвижных атомов. С этой целью мы ввели интегральный параметр, определяемый как среднее стандартное отклонение для конкретной области в единицу времени. Результаты представлены на рисунке 3.16в. В этом случае среднеквадратичное отклонение атомов рассчитывается для всех атомов внутри ячейки моделирования, однако вклад объемных атомов незначителен, поскольку такие атомы колеблются только вокруг положений равновесия (тепловые колебания). Результаты такого анализа, полученные при использовании высокогуровневых силовых полей MLIP и 2NN-MEAM, снова показывают довольно близкие значения. Потенциал группы EAM (B13) обычно дает близкие значения среднеквадратичного отклонения атомов, но существенно занижает значения среднеквадратичного отклонения атомов в минимуме ($\text{СКО}(N_{\text{слоев}}) = 0 \text{ нс}^{-1}$), т.е. предсказывает, что конфигурация границы зерен с минимальной энергией «заморожена». Профили среднеквадратичного отклонения атомов (рисунок 3.16в), полученные при использовании вышеперечисленных силовых полей, явно коррелируют с энергетическими профилями межзеренной границы (рисунок 3.16а,б), поэтому чем выше энергия границы зерен, тем выше подвижность атомов. Значения среднеквадратичного отклонения атомов MSD, полученные моделированием границы зерен с потенциалом группы EAM N16, сильно занижены и даже не воспроизводят периодическую закономерность (Рисунок 3.16в). Это можно объяснить неоправданно высокой температурой плавления, предсказанной с помощью этого силового поля ранее. Поскольку потенциал N16 оказался непригоден для моделирования подвижности атомов границы зерен, он был исключен из дальнейшего рассмотрения.

3.4.3. Сравнение разных границ зерен кручения

Аналогично мы рассмотрели набор (110) границ зерен кручения (Рисунок 3.17). В случае плоскости двойникования межзеренной границы (110) расстояние между атомными слоями в $\sqrt{2}$ раза больше, чем для межзеренной границы (100). Мы ограничили наши исследования (110) границ зерен кручения только первоначальными конфигурациями, т. е. без добавления или удаления каких-либо атомов.

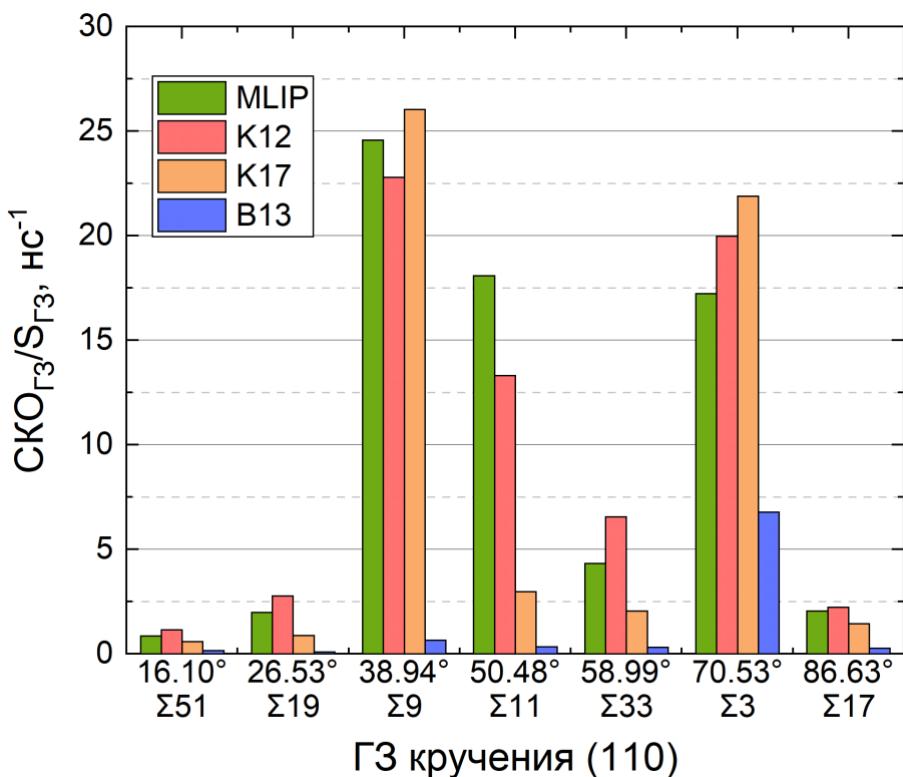


Рисунок 3.17. Суммарное среднеквадратичное отклонение атомов на единицу площади границ зерен для нескольких границ зерен кручения (110)

В результате расчетные значения среднеквадратичного отклонения атомов для конкретной площади в среднем оказываются ниже, чем в случае границ зерен кручения (100). Было предсказано, что три из рассмотренных границ зерен ($\Sigma 51$, $\Sigma 19$ и $\Sigma 17$) будут иметь значения СКО, близкие нулю (рисунок 3.17). Это можно объяснить меньшим искажением атомной структуры из-за большего межслоевого расстояния. Можно предположить, что в случае границ зерен кручения (110) исходные конфигурации границ зерен с большой вероятностью будут близки к состоянию минимальной энергии (или, следовательно, минимальной подвижности атомов). Результаты, полученные с помощью высокоуровневых потенциалов группы 2NN-MEAM (K12 и K17), согласуются со значениями среднеквадратичного отклонения атомов, предсказанными с использованием силового поля MLIP (хотя K17 дает заниженные значения для границы $\Sigma 11$). В то же время МД-моделирование с использованием низкоуровневого потенциала группы EAM B13 дает незначительные значения среднеквадратичного отклонения атомов для всех межзеренных границ, кроме $\Sigma 3$. Такое поведение системы с потенциалом B13 коррелирует с результатами использования данного силового поля в минимумах значений энергии для границы зерен кручения (100) $\Sigma 5$, описанных ранее.

3.4.4. Моделирование зернограницной диффузии лития и натрия под воздействием внешней силы

Чтобы оценить свойства массообмена границ зерен в металлических лития и натрии, мы смоделировали границу зерна кручения $\Sigma 5$ (100) с приложением к ней внешней силы, используя силовые поля MLIP для лития и натрия. Модельная ячейка с направлением приложенной силы и соответствующим ей направлением потока атомов проиллюстрирована на рисунке 3.18. Такое рассмотрение границ зерен является более репрезентативным для поведения металлической поликристаллической системы в условиях приложенного напряжения (электроосаждения).

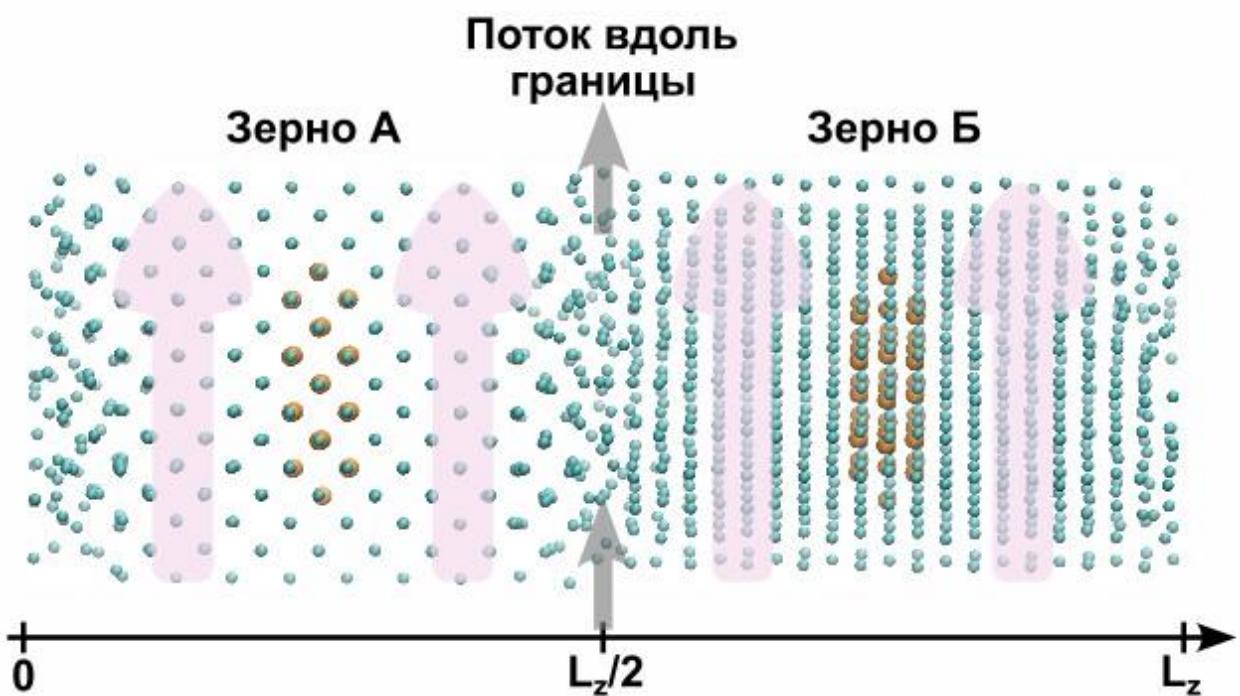


Рисунок 3.18. Модель структуры границы зерен кручения (100) $\Sigma 5$. Вектор приложенной внешней силы показан розовыми стрелками, серыми стрелками – направление потока атомов, оранжевые атомы – фиксированные

Таким образом, мы смоделировали подвижность атомов вдоль границ зерен, отслеживая реакцию системы на приложение внешней силы. Наличие градиента свободной энергии (например, вследствие неоднородного механического напряжения) мы моделировали путем приложения к атомам внешней силы F_{ext} . Поток атомов вдоль границы зерна мы рассчитывали, как число атомов, пересекающих плоскость xz в единицу времени на единицу длины проекции границы зерна на плоскость xz (межзеренная граница параллельна плоскости xy , внешняя сила F_{ext} направлена вдоль оси O_y). Диапазон значений приложенной силы F_{ext} составляет около $10^{-4} – 10^{-3}$ эВ/Å. Более низкие значения внешней силы создают слишком малый поток, чтобы его можно было точно рассчитать. Тем не менее, значение 10^{-4} эВ/Å можно обосновать делением величины

перенапряжения 100 мВ на типичный размер зерна 1 мкм. Логарифмическая зависимость потока от F_{ext} представлена на рисунке 3.19. На рисунке 3.19 видно, что как для Li, так и для Na значение показателя степени немного превышает 1. Линейная зависимость потока от градиента давления типична для вязкого течения жидкости. Значения показателя степени выше 1 в нашем случае обусловлены уширением границ зерен, вызванным самим потоком атомов.

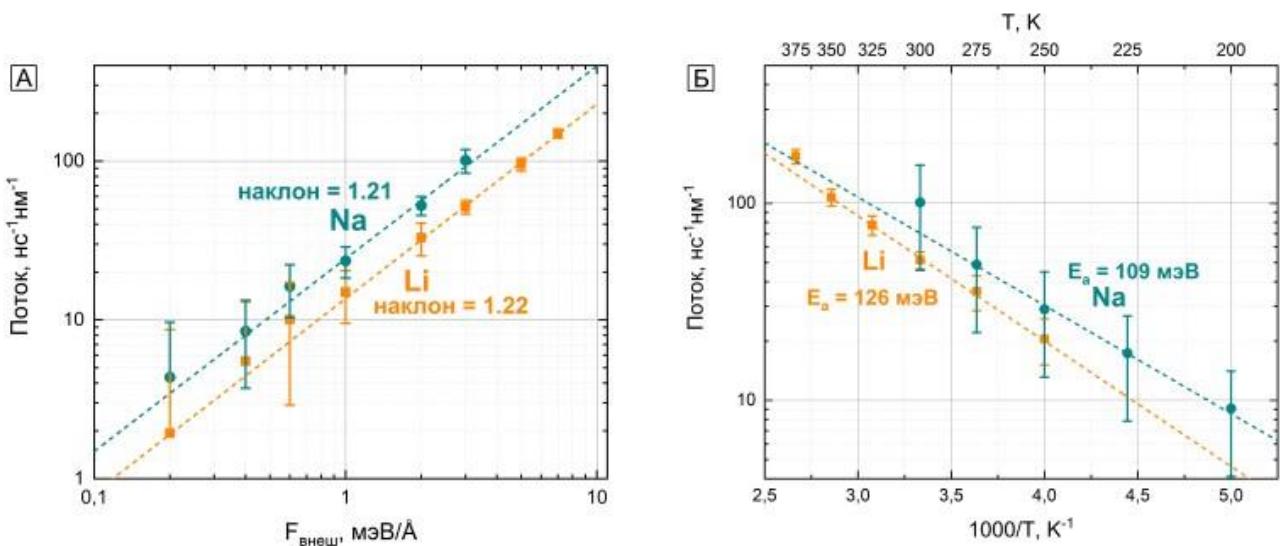


Рисунок 3.19. а) Логарифмический график зависимости потока вдоль межзеренной границы от амплитуды приложенной внешней силы F_{ext} при 300 К. б) Температурная зависимость потока вдоль межзеренной границы для $F_{ext} = 3$ мэВ/Å в координатах Аррениуса

На рисунке 3.19б рассчитанные температурные зависимости потока подчиняются закону Аррениуса в рассматриваемом нами диапазоне температур. Значения энергии активации Li и Na близки друг другу и составляют 126 мэВ и 109 мэВ соответственно. Потоки атомов через соответствующие границы зерен также близки по значениям — у натрия поток всего в два раза выше, чем у лития. Можно заключить, что транспортные свойства границ зерен для обоих металлов достаточно схожи.

Величину движущей силы направленного массопереноса $\left(\frac{dG}{dx}\right)$ можно оценить как отношение дополнительной энергии, необходимой для осаждения атома лития на поверхность, к характерной длине, т.е. размеру зерна — около 100 мкм для металлического лития. В экспериментах по электроосаждению дополнительная энергия пропорциональна перенапряжению, которое достигает 100 мВ. Отношение (100 мэВ/100 мкм) дает $\frac{dG}{dx} = 10^{-7}$ эВ/Å. Альтернативный подход может быть основан на значении избыточного механического напряжения, которое накапливается в процессе электроосаждения. Это значение было оценено как $P_{\text{stress}} = 100$ МПа [67]. Таким образом, дополнительная энергия на атом Li равна $P_{\text{stress}} V_{Li} \approx 14$ мэВ, где V_{Li} — атомный объем Li. Это приводит к $\frac{dG}{dx} \approx 10^{-8}$ эВ/Å, что близко к нашей

первоначальной оценке. Точный расчет потока по границе зерен при таком малом значении движущей силы слишком сложен с вычислительной точки зрения, поскольку требует гораздо большей ячейки моделирования и времени моделирования для сбора разумного количества статистических данных. Поэтому мы экстраполировали данные, представленные на рисунке 3.19а, что привело к значениям потока $J_{MD}(Li) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$ и $J_{MD}(Na) = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$ для лития и натрия соответственно. Но эти значения характеризуют массоперенос в масштабе одной границы зерен.

Для масштабирования потока по всему объему поликристалла мы заимствовали подход, применяемый в геологии для решения задачи расчета проницаемости зернистого грунта [239]. Поток вязкой жидкости в данной задаче можно рассчитать по формуле:

$$J_{slit} = \frac{1}{12} \frac{\partial P}{\partial x} \left(\frac{d_{slit}^3}{\mu} \right), \quad (15)$$

где d_{slit} – ширина границы, μ – вязкость жидкости, $\frac{\partial P}{\partial x}$ – градиент давления, провоцирующий поток. Проницаемость пористой среды равна [240]:

$$K_{por} = \frac{1}{C_{CK}} \frac{\varphi^3}{s^2}, \quad (16)$$

где φ – пористость среды, т.е. объемная доля пор, s – удельная площадь поверхности пор, C_{CK} – коэффициент Козени-Кармана. Для среды, состоящей из зерен с плоскими узкими каналами, например, сетки поликристалла, пористость определяется как $\varphi = s \cdot \frac{d_{slit}}{2}$. Т.е. проницаемость пористой среды в данном случае равна:

$$K_{por} = \frac{1}{8C_{CK}} s d_{slit}^3. \quad (17)$$

С учетом уравнения (15) можно уточнить уравнение потока через пористую среду:

$$J_{por} = \frac{1}{V_{Li}} K_{por} \frac{\partial P}{\partial x} \frac{1}{\mu} = \frac{1}{V_{Li}} \frac{s}{8C_{CK}} \frac{\partial P}{\partial x} \left(\frac{d_{slit}^3}{\mu} \right) = \frac{3}{2} \frac{s}{C_{CK}} J_{slit}. \quad (18)$$

На основе компьютерного моделирования значение коэффициента Козени-Картмана рассматриваемой пористой структуры равно 5,0 [239]. Удельная площадь поверхности s зависит от формы зерен. Здесь мы предполагаем $s = 6/d_{grain}$, что справедливо для зерен размером d_{grain} (ГЦК). Ввиду схожести геометрии транспортных каналов соотношение (18) можно использовать для оценки потока атомов J_{GB} по сетке границ зерен в объеме поликристаллического образца:

$$J_{GB} = \frac{9}{5} \frac{1}{d_{grain}} J_{MD}. \quad (19)$$

Учитывая размер зерен $d_{grain} \approx 100 \text{ мкм}$ и полученные моделированием значения потока для одиночной границы J_{MD} и применив уравнение (19), получим окончательные значения потока $J_{GB}(Li) = 3,0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \text{ мм}^{-1}$ и $J_{GB}(Na) = 6,1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \text{ мм}^{-1}$ для лития и натрия соответственно.

3.5. Моделирование потока точечных дефектов в объеме металла (Li, Na)

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [238]¹.

3.5.1. Ячейка моделирования объема металла с открытой поверхностью

Для оценки равновесной концентрации точечных дефектов мы моделировали плоский фрагмент кристалла (пластины) с открытой поверхностью (Рисунок 3.20). Открытая поверхность не только выполняла роль источника точечных дефектов, но и поглощала эти дефекты так, что концентрация вакансий и междуузельных атомов не зависели друг от друга. При моделировании объемного металла при периодически граничных условиях по всем трем направлениям единственным источником точечных дефектов является образование пар дефектов Френкеля, в связи с чем концентрация вакансий всегда равна концентрации междуузельных атомов. Использованный в данном случае выбор конфигурации с открытой поверхностью аналогичен подходу, использованному в исследовании [241] для моделирования самодиффузии Zr.

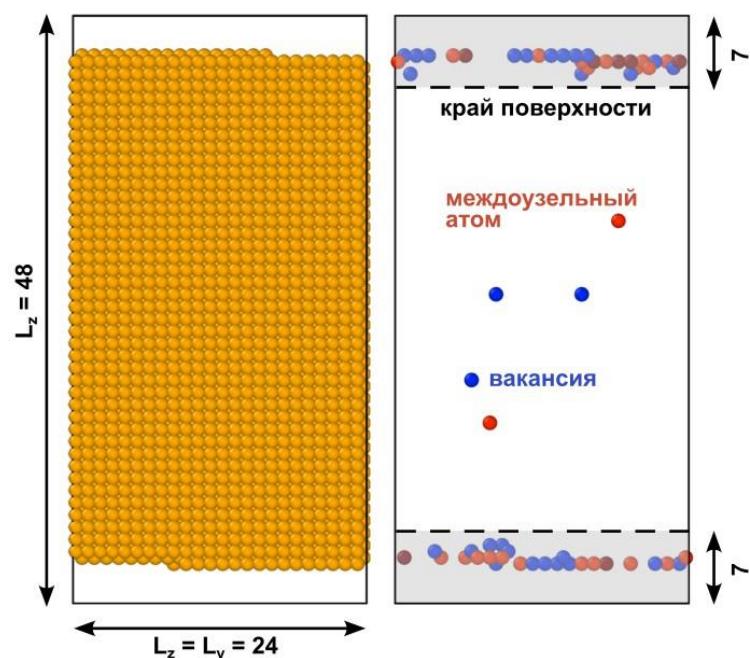


Рисунок 3.20. Иллюстрация ячейки моделирования, содержащей пластину с открытыми поверхностями. Слева: показаны все атомы; справа: представлены только дефекты кристалла. Явления и процессы в серых областях не учитывались. Размеры кратны постоянной решетки металла

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: [238] Artem V. Sergeev, Yevgeniya O. Kondratyeva, Konstantin O. Borodin, Lada V. Yashina. Self-diffusion in bulk lithium and sodium and its impact on the whisker growth during electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2024, – Vol. 171, №12, – Р. 120508. 0,71 п.л. EDN: RQTPKO. Импакт-фактор 3,3(JIF). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Кондратьевой Е. составил 40%.

Ячейка моделирования состояла из слоя металла размера $24a \times 24a \times 48a$ (где a – постоянная ОЦК-решетки моделируемого металла) и слоя вакуума шириной $7a$. Для определения дефектов кристалла использовали метод Вигнера-Зейтца (реализован в пакете визуализации и анализа «OVITO». Поверхностные явления (ширины $7a$ от каждого края ячейки моделирования, рисунок 3.20) в данном исследовании игнорировали, учитывали только «объемную» область ячейки. Исследование температурной зависимости основано на данных, полученных из симуляций длиной 16 нс.

3.5.2. Моделирование потока точечных дефектов

Величина потока точечных дефектов зависит от коэффициента диффузии и концентрации рассматриваемых дефектов согласно следующему уравнению:

$$J_{PD} = \frac{D_{PD}}{kT} C_{PD} \frac{\partial G}{\partial x} \quad (20)$$

где, D_{PD} – коэффициент диффузии точечного дефекта (вакансии или междоузельного атома), C_{PD} – концентрация точечных дефектов, $\frac{\partial G}{\partial x}$ – градиент свободной энергии, значение которого ранее принято равным 10^{-7} эВ/Å, kT – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру. Коэффициенты диффузии вакансии и междоузельного атома в объеме металлического лития и натрия представлены в таблице 12. Для полноты картины мы провели моделирование металлической пластины с открытыми поверхностями, которые облегчают образование точечных дефектов.

Концентрация точечных дефектов в литии при температуре 300 К оказалась слишком низкой для точной оценки в пределах вычислительных возможностей. Поэтому была проведена серия моделирования при более высоких температурах с последующей экстраполяцией. Полученные значения как для вакансий, так и для междоузельного атома подчиняются закону Аррениуса, как видно на рисунке 3.21. Экстраполяцией этих данных были получены значения концентрации точечных дефектов в литии при температуре 300 К: $C_{вак} = 5,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ и $C_{м/у.ам} = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ для вакансий и междоузельного атома соответственно. Концентрация точечных дефектов в натрии при 300 К была достаточно высокой для прямого расчета: $C_{вак} = 3,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $C_{м/у.ам} = 7,8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ для вакансий и междоузельного атома соответственно. Значительно более высокая концентрация дефектов в натрии, вероятно, связана с его более низкой температурой плавления: 370,94 К против 453,65 К для лития.

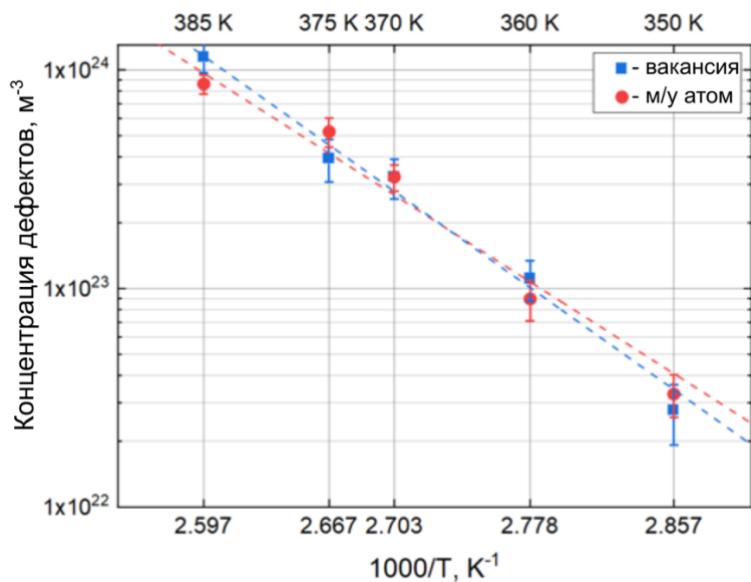


Рисунок 3.21. Температурная зависимость равновесной концентрации вакансий и междоузельного атома в объемном литии. Пунктирные линии представляют приближение закона Аррениуса

С помощью уравнения (20) были рассчитаны значения потока точечных дефектов для обоих металлов. Полученные данные представлены в таблице 12 вместе с остальными параметрами массопереноса в объеме металлических Li и Na. Примечательно, что для натрия величина потока вакансий более чем на порядок превышает значение потока междоузельных атомов и почти на два порядка – значение потока вдоль межзеренной границы. Это указывает на преобладание вакансионного механизма диффузии в натрии, что характерно для многих других металлов [242].

Таблица 12 Параметры массопереноса точечных дефектов, полученные методом МД-моделирования при 300 К

Параметр	Li	Na
Коэффициент диффузии вакансии, $D_{вак}$	$2,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$
Коэффициент диффузии междоузельного атома, $D_{м/у.атом}$	$1,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$8,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$
Концентрация вакансий, $C_{вак}$	$5,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$
Концентрация междоузельного атома, $C_{м/у.атом}$	$1,2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$
Поток вакансий, $J_{вак}$	$4,4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \text{мм}^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{15} \text{ 1/с} \cdot \text{мм}^{-2}$
Поток междоузельных атомов, $J_{м/у.атом}$	$8,1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \text{мм}^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{мм}^{-2}$
Поток по межзеренным границам, $J_{Г3}$	$3,1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \text{мм}^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{мм}^{-2}$

Для лития значения потоков вакансий и междуузельных атомов близки по величине, что согласуется с малой разницей в энергиях образования дефектов, предсказанных ранее расчетами DFT (Таблица 11). Также разница в значениях данного параметра указывает на преобладание в литии междуузельного механизма диффузии, а не вакансационного.

Экспериментально было получено значение коэффициента самодиффузии лития, равное: $D_{SD} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [243]. Коэффициент самодиффузии может быть рассчитан на основе коэффициента диффузии точечных дефектов по следующему уравнению [242]:

$$D_{SD} = g \frac{C_{PD}}{C_{bulk}} D_{PD} \quad (21)$$

где g – координационное число (для ОЦК-металлов $g = 8$), C_{bulk} – концентрация атомов в объеме металла ($\approx 4,6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ для Li). Исходя из данных, полученных моделированием, коэффициенты диффузии $D_{SD_{vac}} = 2,0 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ для вакансационного механизма и $D_{SD_{SIA}} = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ – для междуузельного. Значение коэффициента диффузии междуузельных атомов лития $D_{SD_{SIA}}$ очень близко экспериментально полученному значению.

3.6. Моделирование границы между Li и Li₂O

3.6.1. Детали DFT-вычислений

Все DFT-расчеты проводили с помощью программного пакета Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP). С целью определения энергии отсечки были смоделированы изолированные атомы лития и кислорода. Для определения требуемого значения энергии отсечки и уровня погрешности вычислений, энергию отсечки проварывали в диапазоне 100-500 эВ с шагом 50 эВ для лития и в диапазоне 400-1000 эВ с шагом 50 эВ для кислорода (Рисунок 3.22).

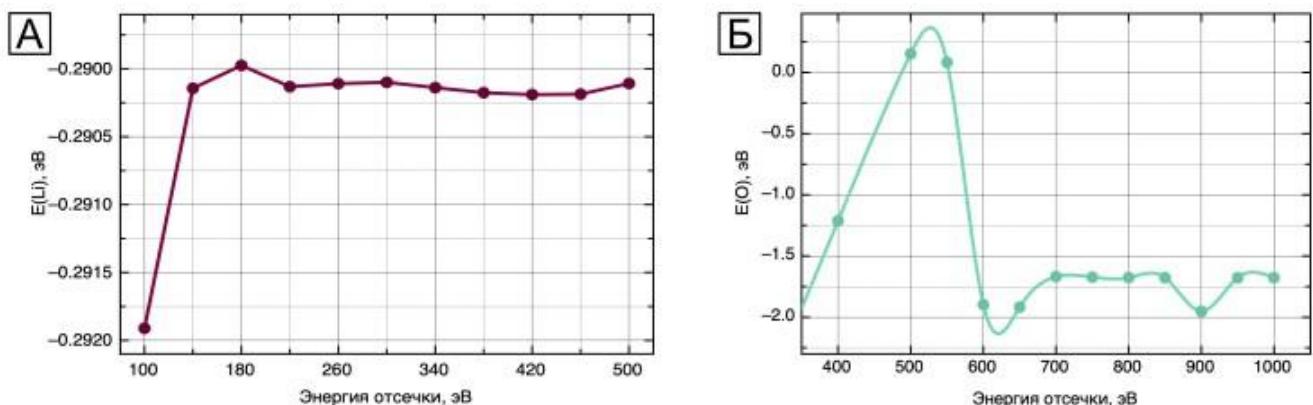


Рисунок 3.22. Зависимость энергии атома Li (а) и атома O (б) от энергии отсечки

Далее смоделировали ячейку лития и подобрали значение энергии отсечки в диапазоне 100-500 эВ с шагом 50 эВ при различных значениях k -точек (Рисунок 3.23а), а также параметр решетки лития в диапазоне 3,42-3,52 Å с шагом 0,01 Å для лития (Рисунок 3.23б).

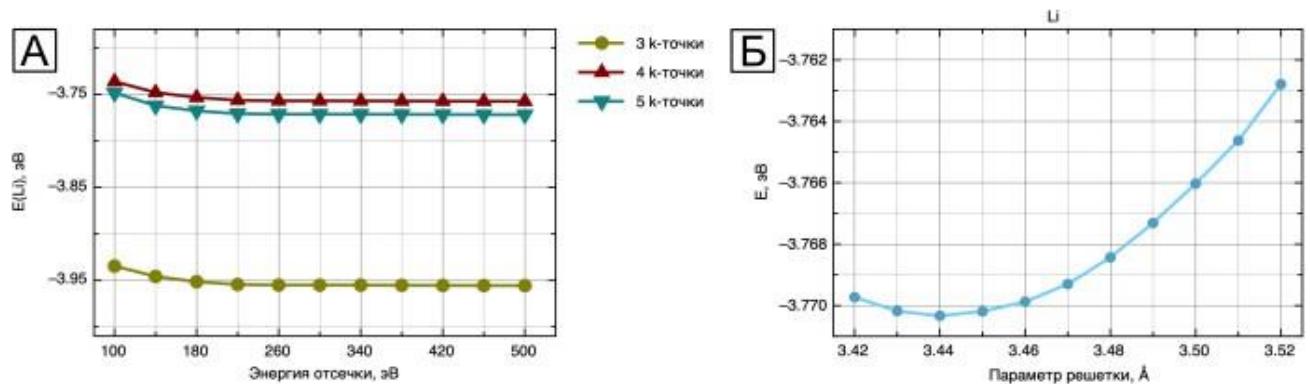


Рисунок 3.23. Зависимость энергии объема лития от энергии отсечки и значения k -точек (а) и параметра решетки (б)

На основе полученных данных выбрали оптимальные значения параметров моделирования и, используя их, рассчитали энергию атома лития в кристалле лития $E(Li) = -1,89$ эВ, которую впоследствии использовали в качестве точки отсчета химического потенциала лития, и энергию атома кислорода $E(O) = -1,67$ эВ. Помимо этого, была смоделирована молекула кислорода O_2 и для нее рассчитаны энергия молекулы и энергия связи атомов в молекуле кислорода: $E(O_2) = -10,02$ эВ и $E_{\text{связи}} = -6,67$ эВ соответственно. Энергия атомов кислорода в молекуле кислорода впоследствии была использована в качестве точки отсчета для химического потенциала кислорода.

Далее мы смоделировали ячейку оксида лития, для которой также проварировали параметры k -точек в диапазоне 3-9 и энергии отсечки в диапазоне 650-900 эВ с шагом 50 эВ. Для оксида, смоделированного при оптимальных условиях, рассчитали энергию минимальной ячейки $E = -14,31$ эВ и энергию формирования оксида лития составила $E_{\text{форм.}}(Li_2O) = -5,53$ эВ. (экспериментальное значение составляет $E_{\text{форм.}}(Li_2O) = -6,19$ эВ. Кроме того, были смоделированы суперячейки оксида лития размером 2x2x2, 3x3x3 и 4x4x4, в которых число атомов превосходило первоначальную в 8, 27 и 64 раза. Полученные энергии в пересчете на минимальную ячейку также равны $E = -14,31$ эВ, что показывает оптимальность использованных параметров.

Для оценки толщины слоя оксида лития, необходимой для корректного воспроизведения всех явлений, связанных с поверхностью, мы смоделировали слои оксида лития с поверхностью (111) различной толщины в диапазоне 3-6 элементарных ячеек, разделенных слоем вакуума толщиной 10 Å. На рисунке 3.24 приведено значение величины $\Delta E = E_{\text{сл}} - nE_{\text{об}}$, где $E_{\text{сл}}$ – общая

рассчитанная энергия слоя оксида лития, $E_{об}$ – общая энергия объемного оксида лития на одну формульную единицу, n – количество формульных единиц оксида лития в рассчитанном слое. Минимальная необходимая толщина слоя определена как точка, после которой значение избыточной поверхностной энергии перестает значимо изменяться с увеличением количества слоев, что говорит о том, что в середине слоя воспроизводятся свойства идеального объема. Минимальная толщина составила 5 слоев.

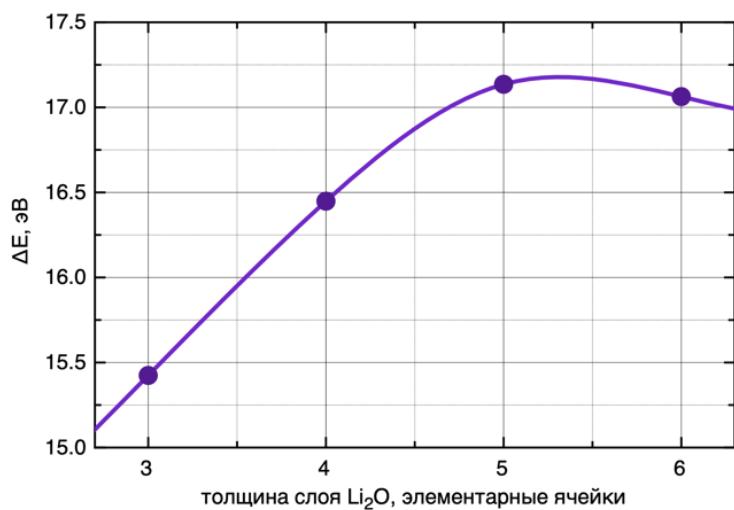


Рисунок 3.24. Зависимость энергии слоя Li_2O от толщины слоя

3.6.2. Транспорт лития в объеме оксида лития. Моделирование дефектов в Li_2O и оценка энергии их образования

Для расчета энергии образования дефектов были сконструированы суперячейки оксида лития размером $2\times 2\times 2$ элементарных ячейки оксида лития, в которые далее были внесены различные дефекты: вакансии в подрешетке лития и кислорода или междоузельный атом лития, расположенный в координатах 0,25 0,25 0,25 параметра элементарной ячейки. Дефекты были рассчитаны в нейтральной и заряженной форме. Коррекция кулоновского взаимодействия и расчет энергии образования дефектов были выполнены с помощью библиотеки *doped* (<https://github.com/SMTG-Bham/doped>).

На рисунке 3.25 показана энергетическая диаграмма энергии образования точечных дефектов в оксиде лития. На всем интервале значения положения уровня Ферми наиболее энергетически выгодными дефектами являются дефекты Френкеля в подрешетке лития: литиевые вакансии и междоузельные атомы. Энергия образования кислородных дефектов значительно выше на всем промежутке возможных химических потенциалов кислорода и уровня Ферми, поэтому в дальнейшем мы не рассматривали кислородные дефекты. Примечательно, что энталпия образования пары дефектов ниже ширины запрещенной зоны, что делает заряженные

дефекты лития основными носителями заряда в оксиде. Так как концентрация дефектов напрямую связана с энергией образования этих дефектов (уравнение 23), условия электронейтральности, т.е. равенства концентрации противоположно заряженных выполняются при пересечении кривой энергии образования вакансии лития и кривой энергии образования междуузельного атома лития (рисунок 3.25). Точка пересечения соответствует значению энергии $\approx 1,53$ эВ.

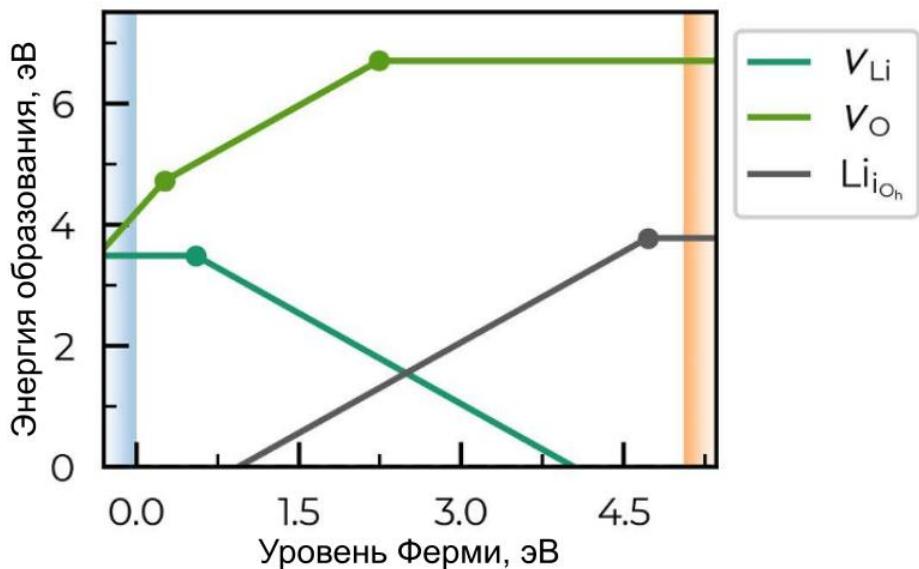


Рисунок 3.25. Энергетическая диаграмма энталпий образования дефектов в зависимости от уровня Ферми

Важно отметить, что данная диаграмма не учитывает кулоновское взаимодействие между противоположно заряженными дефектами, поскольку они были рассчитаны изолированно. Коррекция выражается простым кулоновским взаимодействием:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon_{Li_2O} r}, \quad (22)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, q_1, q_2 – заряды дефектов, равные +1 и -1, r – расстояние между двумя дефектами, ϵ_{Li_2O} – диэлектрическая проницаемость Li_2O , взятая равной 8,06 [244]. Если междуузельный атом находится на расстоянии 5,08 Å от вакансии, что соответствует минимальному расстоянию, на котором дефекты не рекомбинируют [245], то коррекция энергии составит 0,35 эВ, а энталпия образования пары дефектов Френкеля будет равна 2,7 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными или рассчитанными значениями 2,2-2,5 эВ [88,246,247]. Равновесную концентрацию пар Френкеля можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{\Delta_F H}{2RT}\right), \quad (23)$$

где n_i/N и n_v/N – доли занятых позиций междуузельного дефекта и вакансии, а $\Delta_F H$ – энталпия образования пары Френкеля, полученная методом DFT, R – газовая постоянная, T – температура.

В объеме оксида лития, где уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны, равновесная доля дефектов $\approx 1,8 \cdot 10^{-23}$, что соответствует концентрации дефектов $1,5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3}$, что также согласуется с экспериментальными значениями.

Чтобы оценить транспортные свойства в оксиде лития мы рассчитали энергию прыжка вакансии и междуузельного атома методом NEB (nudged elastic bands). Мы рассчитали прыжок вакансии и междуузельного атома в направлении $\langle 100 \rangle$, как по пути с наименьшим потенциальным барьером. Для расчета было создано 5 промежуточных изображений с коэффициентом упругости пружины -5 отн. ед. Остальные расчетные параметры совпадали с параметрами, использованными для расчетов суперячеек оксида лития. Энергии конфигураций на траектории прыжка вакансии приведены на Рисунке 3.26. Рассчитанные траектории позволяют рассчитать энергетический барьер прыжка вакансии, который равен $\approx 0,26$ эВ, и прыжка междуузельного атома, равный $\approx 1,79$ эВ, что свидетельствует о существенно большей подвижности вакансии по сравнению с междуузельным атомом.

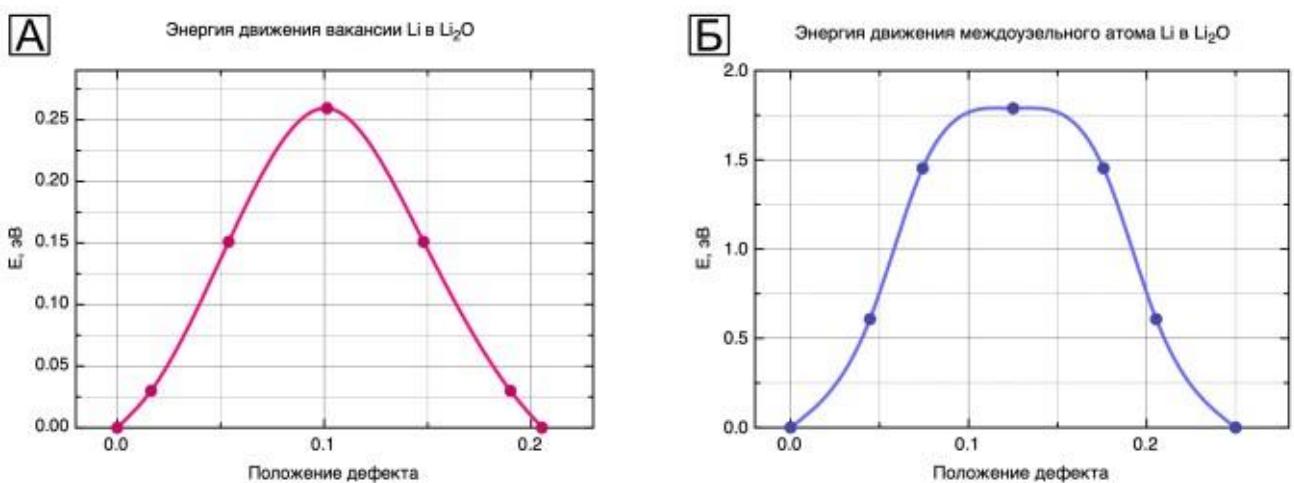


Рисунок 3.26. Энергетический барьер прыжка вакансии Li (a) и междуузельного атома (б) в объеме Li_2O в направлении $\langle 100 \rangle$

Поскольку барьер прыжка вакансии на порядок ниже, чем для междуузельного атома, в дальнейшем мы рассматривали лишь движение вакансий лития, а междуузельные атомы были рассмотрены в качестве неподвижных дефектов. Коэффициент диффузии для ГЦК-решетки можно оценить по уравнению [248]:

$$D = a^2 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{TS-eq}}{kT}}, \quad (24)$$

где a – постоянная решетки (длина прыжка), k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, T – температура, ΔG_{TS-eq} – разность свободной энергии переходного и равновесного состояний. Свободная энергия состоит из двух компонентов: колебательной ΔG_{vib} и электронной ΔH_{el} , которая представляет собой разницу в полной энергии, рассчитанную методом DFT (величина

барьера, представленная на рисунке 3.26). Чтобы оценить колебательную составляющую свободной энергии мы рассчитали плотность фононных состояний бездефектного оксида лития и оксида лития, содержащего вакансию в двух соответствующих конфигурациях: равновесном положении (до прыжка) и в седловой точке (Рисунок 3.27). Фононные спектры рассчитали методом конечных смещений с использованием пакета PHONOPY [249]. Для расчета фононного спектра бездефектного оксида лития была сконструирована сверхячейка размером 2x2x2 элементарных ячеек для избежания взаимодействия атома с его периодическим изображением; для расчета конфигураций, содержащих дефект, была использована исходная ячейка. Энергия конфигураций со смещеными атомами была рассчитана с использованием тех же параметров, что и для остальных структур аналогичного размера. Плотность фононных состояний оксида с вакансией в равновесном состоянии слабо отличается от соответствующей плотности бездефектного оксида (Рисунок 3.27б,в). В то время, как плотность фононных состояний оксида лития с вакансией в переходном состоянии показывает одну моду с отрицательным значением частоты (Рисунок 3.27г), подтверждая, что эта конфигурация находится в седловой точке вдоль траектории скачка. Рассчитанные фононные спектры позволяют вычислить различные составляющие колебательной свободной энергии при определенных температурах. Рассчитанные значения при 300 К приведены в таблице 13.

Таблица 13. Термодинамические параметры начальной точки и промежуточного состояния прыжка ваканции Li в Li_2O

	ΔS_{vib} при 300 К, эВ/К	ΔH_{vib} при 300 К, эВ
Равновесное состояние	0,0124	9,979
Седловая точка	0,0123	9,965

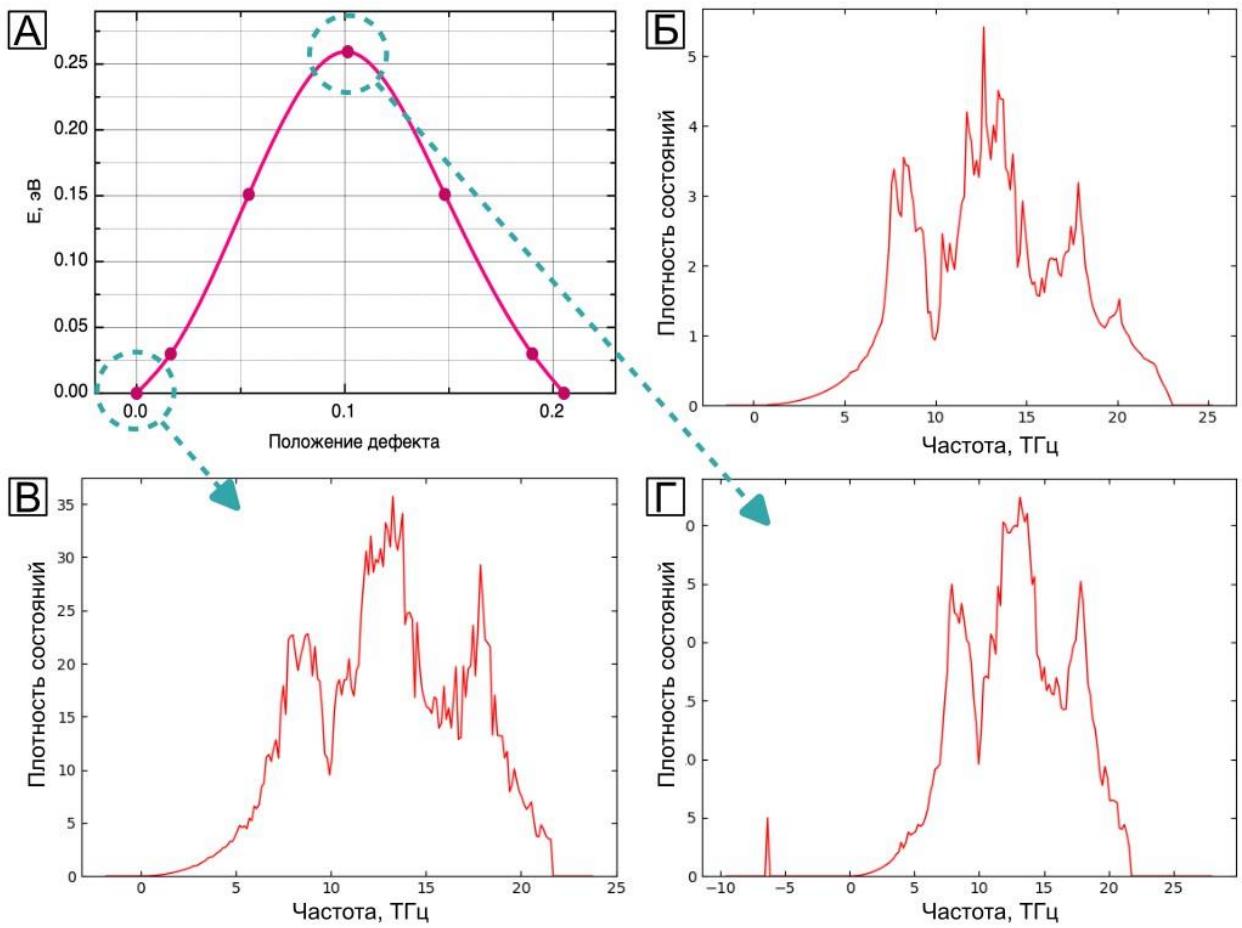


Рисунок 3.27. а) Энергетический барьер прыжка вакансии Li ; б) Фононный спектр Li_2O без дефектов; в) Фононный спектр Li_2O с ваканссией в равновесном положении; г) Фононный спектр Li_2O с ваканссией в седловой точке

Другим важным аспектом, который нельзя оценить напрямую из DFT расчетов, является кулоновское взаимодействие между заряженными дефектами. Энергия этих взаимодействий была ранее оценена как $\leq 0,35$ эВ. Так как междуузельный атом характеризуется меньшей подвижностью, чем вакансия (рисунок 3.26б), его можно рассматривать как «ловушку» для подвижного иона: было показано, что энергия ассоциации, или энергия кулоновского взаимодействия между заряженным дефектом и проводимым ионом, прибавляется к энергии активации, эффективно увеличивая высоту барьера для прыжка [250]. Поэтому мы считаем разумным добавить энергию ассоциации 0,35 эВ к компоненту свободной энергии высоты барьера. Разделив свободную энергию колебаний на компоненты энтропии и энтальпии, уравнение 24 можно свести к следующему виду, что позволяет определить величину предэкспоненциального множителя и энергии активации:

$$D = a^2 \frac{kT}{h} e^{-\frac{(\Delta H_{vib} + \Delta H_{el} + \Delta H_{as})}{kT}} e^{\frac{\Delta S_{vib}}{k}}. \quad (25)$$

Подставив значения, мы получили значение коэффициента диффузии при комнатной температуре $D = 3,6 \cdot 10^{-13}$ см²/с, что хорошо согласуется с результатами кинетического моделирования Монте-Карло ($\sim 10^{-12}$ см²/с) [245], а также с экспериментальным значением энергии активации (0,6 эВ по расчетам DFT, экспериментальное значение 0,7 эВ [88]).

Проводимость объемного оксида лития можно оценить с помощью уравнения:

$$\sigma = (z_v e)^2 \cdot \frac{c_v D_v}{kT}, \quad (26)$$

где z_v – заряд вакансии = 1, c_v – концентрация вакансий, D_v – коэффициент диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура, принятая равной 300 К. Подставив значения, мы получили значение проводимости $\sigma \approx 3,3 \cdot 10^{-26}$ См/см, что значительно ниже экспериментально полученных значений $\sim 10^{-9}$ - 10^{-12} См/см [88]. Стоит отметить, что экспериментальные значения проводимости Li₂O получены для поликристаллических образцов, в то время как наш расчет касается идеального монокристалла. В наибольшей степени различие вызвано оценкой энергии образования пары дефектов: по оценке, основанной на экспериментальных данных, энергия образования дефектов существенно более низкая и составляет 1,8 эВ. Это значение существенно ниже опубликованных значений энергии образования дефектов, полученных как расчетными (2,2-2,7 эВ), так и другими экспериментальными методами, что может быть связано с несовершенством реальных систем и сильным влиянием границ зерен на проводимость и концентрацию дефектов.

3.6.3. Граница между Li₂O и металлическим Li

Граница между металлом и оксидным материалом известна своими особыми транспортными свойствами. С одной стороны, это связано с искаженной структурой металла на границе, сравнимой по структуре с высокоугловыми границами зерен. С другой стороны, повышенная ионная проводимость оксидного слоя связана с некоторыми межфазными явлениями, которые будут рассмотрены в этой главе.

Для моделирования границы мы выбрали поверхность оксида лития (111) в связи с ее наименьшей поверхностной энергией. Сравнив различные терминирования поверхности, мы выявили, что стехиометрическое терминирование является наиболее стабильным в широком диапазоне значений химического потенциала кислорода и лития, поэтому именно такая конфигурация была выбрана для моделирования границы с литием. Для этого были смоделированы 12 различных терминирований поверхности Li₂O (111) путем последовательного удаления атомов лития и кислорода. Их свободные энергии представлены на Рисунке 3.28, как функции химического потенциала кислорода. В результате удаления атомов Li получали поверхность с избытком кислорода (относительно стехиометрического состава N1 на рисунке

3.28) и наоборот, при удалении атомов O получали поверхность с избытком атомов Li. Различия отражаются в разных наклонах для соответствующих свободных энергий поверхности (Рисунок 3.28). Поверхность стехиометрического состава имеет наклон равный 0, тогда как поверхности с избытком O имеют отрицательный наклон, а поверхности с избытком Li – положительный. Верхний предел химического потенциала кислорода равен 0, а нижний определяется как $\Delta G_f(Li_2O)$ при 300 К и 1 атм и составляет $\sim -5,52$ эВ. Наиболее стабильным терминированием для поверхности Li_2O (111) является поверхность стехиометрического состава. Такое поведение характерно и для других низкоиндексных поверхностей оксида лития, например, (100) и (110). При этом среди указанных поверхностей наименьшей поверхностной энергией обладает грань (111) [251]. Поэтому для дальнейшего моделирования межфазной границы Li и Li_2O мы использовали именно такую поверхность.

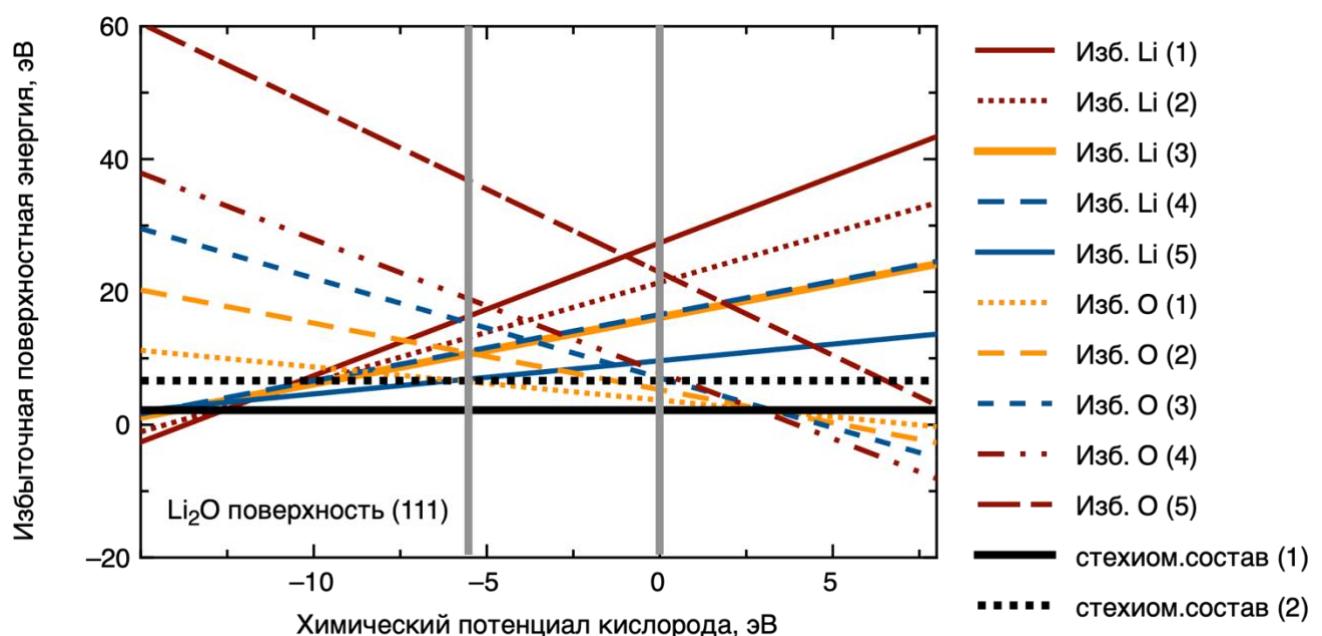


Рисунок 3.28. Зависимость поверхностной энергии различных терминирований поверхности (111) слоя Li_2O с от химического потенциала кислорода

Чтобы смоделировать границу лития с его оксидом, мы состыковали слой оксида лития со слоем лития. Латеральный размер слоев составлял 3x3 элементарных ячейки оксида лития и 4x4 элементарных ячейки лития. При таком соотношении несоответствие решеток этих двух материалов составило всего 1,23 % (13,83 Å оксида по сравнению с 14,00 Å металла), что позволило моделировать данную систему без дополнительных искусственных искажений.

После релаксации положений атомов в слое металлического лития наблюдалось заметное искажение, как показано на рисунке 3.29. Металлический литий утратил кристаллическую структуру и образовал аморфный слой, при этом некоторые атомы прикрепились к

поверхностным атомам кислорода оксидного слоя, а другие образовали неупорядоченный слой между двумя границами.

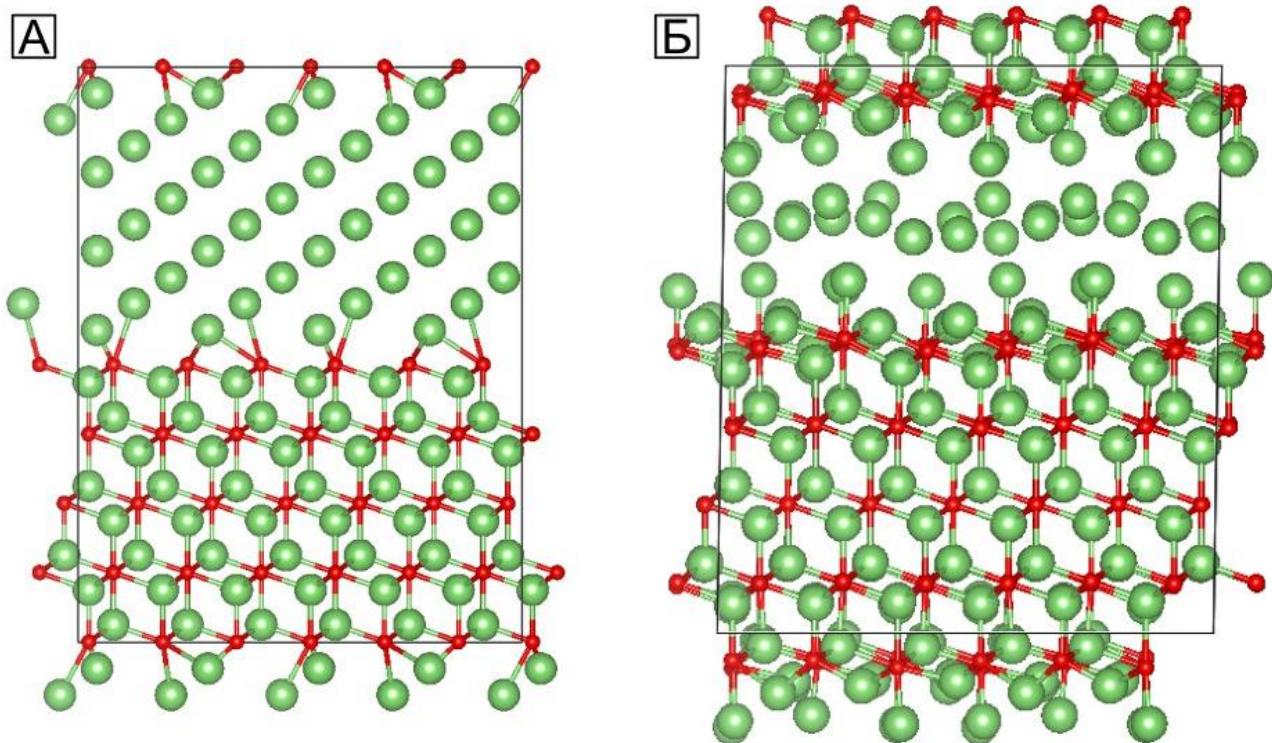


Рисунок 3.29. Ячейка моделирования границы между Li и Li_2O : а) до релаксации; б) после релаксации

Работа адгезии была рассчитана как $W_{Li-Li_2O} = \gamma_{Li} + \gamma_{Li_2O} - \gamma_{cp} = 45 + 30 - 40 = 35$ мэВ/Å, где поверхностная энергия $\gamma_{пов}$ каждого слагаемого была рассчитана по уравнению:

$$\gamma_{пов} = \frac{E_{слоя} - NE_{объема}}{2A}, \quad (27)$$

где $E_{слоя}$ и $E_{объема}$ – это энергии слоя и объема соответственно, N – количество формульных единиц в слое, A – площадь поперечного сечения слоя. Полученное значение поверхностной энергии поверхности (111) оксида лития хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами.

Далее мы рассчитали энергию образования литиевых вакансий в слое Li_2O и их зависимость от расстояния до границы с Li . На рисунке 3.30 видно, что влияние границы затрагивает только ближайшие слои на глубине ~ 4 Å. Уменьшение энергии составляет порядка 0,5 эВ в ближайшем слое и полностью исчезает за пределами 3-х слоев (Таблица 14). Аналогичным образом мы рассчитали энергию образования междуузельного атома в зависимости от удаления от интерфейса.

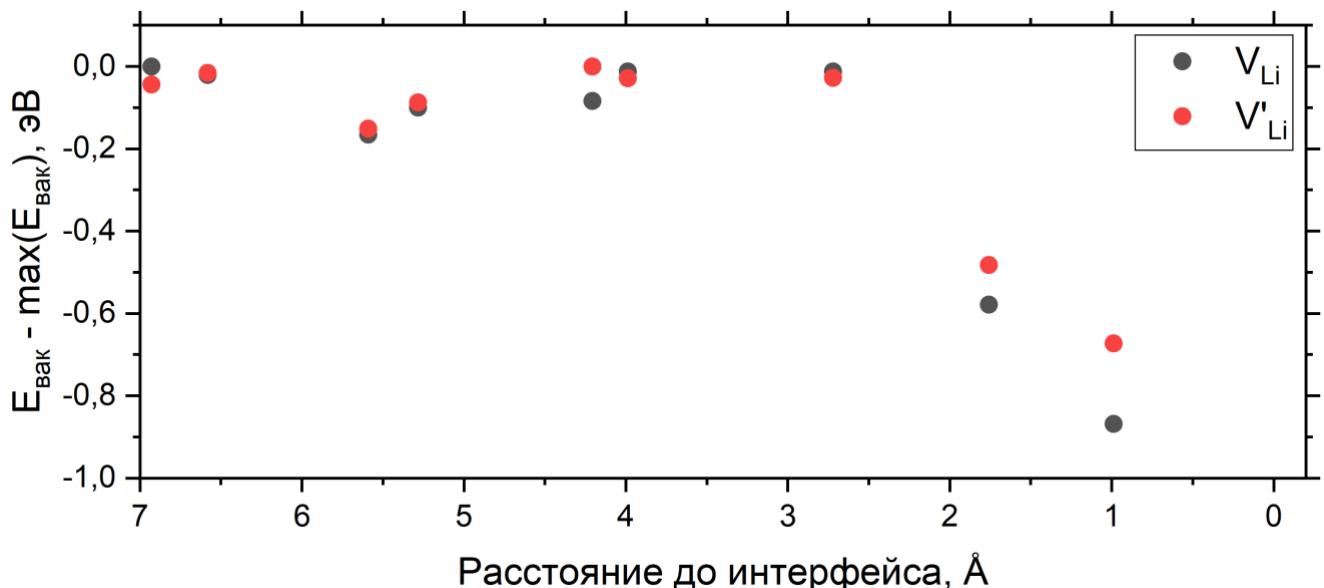


Рисунок 3.30. Энергия образования литиевой вакансии в Li_2O в зависимости от расстояния до границы с Li

Таблица 14. Разница энергии литиевых дефектов в зависимости от расстояния до границы с Li

Атомный слой	Незаряженная вакансия, эВ	Заряженная вакансия, эВ	$c(x)/c(\infty)$	Незаряженный междуузельный атом, эВ	Заряженный междуузельный атом, эВ
1	0,87	0,67	$2,02 \times 10^{11}$	0,60	0,62
2	0,58	0,48	$1,25 \times 10^8$	0,12	0,27
3	0,01	0,03	3,05	0,0	0,0

На снижение энергии образования дефектов вблизи границы раздела фаз могут влиять несколько факторов. Одним из факторов можно выделить структурный: наличие дефекта создает искажение решетки. В объеме оксида лития дефект окружен более жесткой решеткой, чем вблизи границы с более мягким металлическим литием, что допускает большую деформацию решетки в процессе релаксации, что приводит к более низкой энергии образования дефекта. Кроме того, атомы кислорода вблизи литиевой вакансии обладают разорванными ковалентными связями, которые могут компенсироваться атомами лития из слоя металла, если вакансия находится вблизи границы раздела фаз. По этой причине как заряженные, так и незаряженные вакансии лития в оксиде показывают пониженную энергию образования у границы с литием.

Электростатические явления на границе раздела также вносят важный вклад. Известно, что на границе металл-диэлектрик образуется слой пространственного заряда ввиду различных химических потенциалов носителей заряда в двух фазах, а также различных энергий работы выхода электрона. Например, на границе металл-полупроводник слой пространственного заряда

образуется за счет накопления электронов или дырок на границе раздела фаз. В случае контакта литий-оксид лития энергия образования пар Френкеля ниже ширины запрещенной зоны электронов (рисунок 3.25) поэтому они являются основными носителями заряда и определяют распределение электрического заряда и, соответственно, слой пространственного заряда.

Как видно из рисунка 3.30 и таблицы 14, изменение энергии образования относительно объема для отрицательно заряженных вакансий вблизи границы меньше, чем для незаряженных. Соответственно, в случае междуузельных дефектов ситуация противоположная: изменение энергии образования незаряженного дефекта меньше, чем для положительно заряженных дефектов. Это указывает на небольшой отрицательный заряд границы раздела фаз, что является естественным и обычным для случая металл-ионный проводник [252], и хорошо согласуется с разницей в рассчитанной работе выхода двух материалов (2,85 эВ для Li против 3,65 эВ для Li₂O).

Энергия образования междуузельных атомов и вакансий в присутствии электрического поля может быть рассчитана как функция электростатического потенциала и соответственно описывается уравнениями:

$$\frac{n_i}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta_F H_i^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_F H_i^0 + \mu_{Li}(x) + e\phi(x)}{RT}\right), \quad (28)$$

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta_F H_v^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_F H_v^0 - \mu_{Li}(x) - e\phi(x)}{RT}\right), \quad (29)$$

где $\Delta_F H^0$ – стандартная энергия образования дефекта, ϕ – электростатический потенциал, μ_{Li} – химический потенциал лития, x – расстояние от границы. Слой пространственного заряда описывается уравнением Пуассона:

$$\varepsilon_{Li2O} \varepsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} = \sum_j \frac{z_j n_j}{N} = e \left(\frac{n_i}{N} - \frac{n_v}{N} \right), \quad (30)$$

где ε_{Li2O} – диэлектрическая постоянная оксида лития, принятая равной 8,06, n_i/N и n_v/N концентрации междуузельных атомов и вакансий соответственно; e – элементарный заряд. В состоянии равновесия электрохимический потенциал ($\mu_{Li} + e\phi$) постоянен. Численное решение системы уравнений 28, 29, 30 методом конечных элементов приводит к значениям, приведенным в таблице 14.

Другим важным аспектом, способствующим образованию дефектов на границе раздела, является компенсация заряда для отдельных дефектов. Известно, что заряженные частицы вблизи поверхности металла вызывают перераспределение заряда в металле, что приводит к притягивающему взаимодействию между заряженными частицами и незаряженной поверхностью металла [253,254]. Как было показано ранее, кулоновские взаимодействия заряженного дефекта с другими дефектами играют важную роль и в транспортных свойствах. Оценить этот эффект можно по рассчитанному распределению электростатического потенциала, интегрированного по плоскости, параллельной границе раздела, как функцию расстояния,

перпендикулярного границе раздела, с вакансией вблизи границы или без нее, показанный на рисунке 3.31.

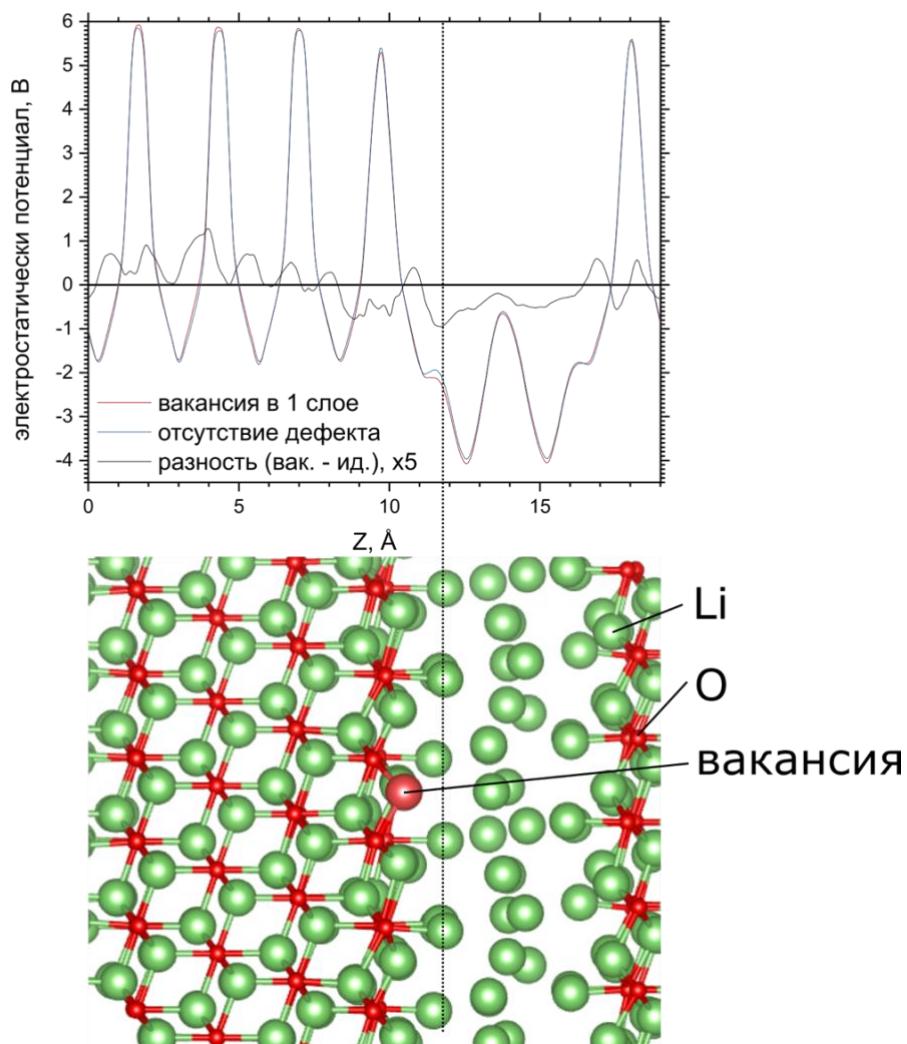


Рисунок 3.31. Электростатический потенциал как функция расстояния от границы раздела фаз для конфигурации без вакансии, с вакансией и разность между ними

На кривой разности между электростатическими потенциалами с вакансией и без нее видно увеличение значения электростатического потенциала в слое металла вблизи вакансии, т.е. накопление положительного заряда в слое металла из-за наличия отрицательно заряженного дефекта. Как было показано выше, электростатические взаимодействия между заряженными дефектами могут препятствовать ионной подвижности из-за эффекта «захвата». Более подвижные вакансии притягиваются к менее подвижным междуузельным атомам, препятствуя их подвижности. Однако из-за индуцированных зарядов в металле это взаимодействие может быть уменьшено, а подвижность вакансий увеличена. Этот эффект будет рассмотрен далее более подробно.

Величину энергии взаимодействия между заряженной вакансией и слоем металла можно оценить из модели индуцированного заряда. Взаимодействие между точечным зарядом и проводящей плоскостью выражается уравнением:

$$U = -\frac{q_v^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 d}, \quad (31)$$

где d – расстояние между точечным зарядом и металлом, q_v – заряд дефекта, равный заряду электрона.

Так как определить точное положение вакансии после релаксации вблизи границы трудно, для оценки мы использовали координаты атома, удаленного для создания этой вакансии. В качестве положения металлической плоскости мы использовали z-координаты первого слоя атомов лития, как показано на рисунке 3.31. Проведенная линия соответствует положению, где электростатический потенциал относится к металлическому литию. Рассчитанное кулоновское притяжение для вакансий, находящихся в трех ближайших к границе слоях, составляет 0,9, 0,6 и 0,2 эВ по мере удаления от границы (Таблица 15). Эти значения весьма близки к разнице поверхностной и объемной энергий образования дефектов (таблица 14); небольшие различия могут быть объяснены оценочным характером расстояния между плоскостью металла и положением дефекта. Оценочная энергия кулоновского взаимодействия междуузельного атома, находящегося в ближайшем к границе слое, составила 0,6 эВ, что также соответствует разнице поверхностной и объемной энергии образования дефектов (таблица 14). Этот результат указывает на то, что кулоновское взаимодействие между заряженным дефектом и металлом является доминирующим фактором, способствующим снижению энергии образования дефектов вблизи границы раздела фаз. Это влияние также распространяется и на незаряженные дефекты, поскольку такие дефекты также вызывают перераспределение заряда в металле.

Подвижность дефекта вблизи интерфейса также рассматривалась и оценивалась с помощью расчетов методом NEB. Высота барьера по сравнению с объемом изменяется не так значительно; однако большая ячейка моделирования создает значительные трудности для точного расчета явлений, связанных с колебательной свободной энергией. Поэтому для оценки транспортных свойств разницу между барьерами в объеме и вблизи поверхности будем считать пренебрежимо малой.

Таблица 15. Сравнение энергии кулоновского взаимодействия и результатов DFT

Атомный слой	Расстояние от границы с Li, Å	Энергия кулоновского взаимодействия, эВ	Энергия, полученная методом DFT, эВ
1	0,99	0,90	0,67
2	1,46	0,61	0,48
3	3,99	0,22	0,03

Мы показали, что в равновесии, т.е. при отсутствии электрического тока, энергетический ландшафт дефектов на границе с металлом полностью изменяется. В самых первых слоях концентрация дефектов, как междуузельных атомов, так и вакансий, увеличивается на 11 порядков (таблица 14). Таким образом, мы ожидаем, что граница раздела фаз будет иметь гораздо более высокую ионную проводимость, чем объемный оксид лития, обеспечивая канал для быстрого латерального транспорта лития.

3.6.4. Влияние электроосаждения лития на проводимость оксида лития

Вышеизложенные расчеты и оценки относятся к статическим условиям, когда точечные дефекты находятся в равновесии с металлическим литием. Однако при электроосаждении лития эти условия не выполняются. Обычно литий осаждается с перенапряжением порядка 10 мВ. Поскольку величина тока обмена высока, а проводимость жидкого электролита гораздо выше, чем у слоя SEI, можно ожидать, что падение напряжения происходит в слое SEI. Обычно сопротивление слоя SEI оценивают $\sim 10 \text{ Ом/см}^2$ [255]. Поэтому при типичной плотности тока осаждения 500 мА/см^2 , падение напряжения на SEI составит $\sim 5 \text{ мВ}$.

Таким образом, на границе раздела фаз Li-Li₂O электрохимический потенциал ионов Li ниже равновесного на величину перенапряжения осаждения лития, а градиент электрохимического потенциала в кристаллите оксида лития равен примерно 5 мВ, что соответствует падению напряжения на SEI, рассчитанному из его сопротивления. Из-за очень низкой проводимости и, следовательно, плотности тока внутри частицы оксида, динамическими эффектами можно пренебречь. Подстановка типичного значения перенапряжения литиевого электрода при электроосаждении 10 мВ в уравнения 28-29 приводит к значению концентрации вакансий вблизи границы раздела фаз примерно в 50 раз выше, чем при равновесии.

В процессе электроосаждения ионы лития перемещаются по границам зерен в слое SEI и восстанавливаются на межфазной границе с металлом. Движущей силой диффузии, направленной перпендикулярно границе раздела, является градиент концентрации и электрическое поле. Согласно некоторым теоретическим представлениям об электроосаждении лития и росте вискерах существует также градиент механического напряжения, параллельный границе раздела, возникающий при осаждении лития под более жесткий слой SEI, как было описано в предыдущих главах. Градиент механического напряжения вблизи границы раздела фаз Li-SEI приводит к градиенту электрохимического потенциала ионов лития в слое оксида, создавая латеральный перенос ионов лития.

Как было показано ранее, граница раздела фаз может влиять на латеральный транспорт лития ввиду нарушения кристаллической структуры металлического слоя вблизи границы. Структура металлического слоя напоминает разупорядоченную структуру границ зерен, ранее описанную в главе 3.4. Чтобы составить полную картину, рассмотрим транспорт в оксидном слое вблизи границы раздела фаз. Приведенные ранее DFT-расчеты позволяют оценить концентрацию дефектов в оксидном слое как функцию расстояния от интерфейса. В условиях осаждения лития концентрация катионных вакансий будет выше равновесной объемной на 13 порядков. Как показали расчеты NEB, высота диффузионного барьера слабо зависит от интерфейса, однако интерфейс может вносить вклад за счет кулоновского взаимодействия дефекта с металлом. Таким образом, величину проводимости в первом слое вблизи поверхности можно оценить на 13 порядков выше, чем в объеме.

Мы предполагаем, что проводимость в нескольких приповерхностных слоях существенно увеличивает латеральную проводимость SEI параллельно поверхности электрода. Согласно предполагаемому механизму осаждения лития, на первом этапе атомы лития осаждаются под поверхность, что создает в металле механическое напряжение, и мигрируют к наклонным границам зерен, где механическое напряжение снимается за счет выступания границ зерен над поверхностью. Таким образом, в слое металла возникает градиент механического напряжения, направленный к границам зерен. Поскольку ток обмена лития достаточно большой, на границе $\text{Li} - \text{Li}_2\text{O}$ устанавливается динамическое равновесие между ионами лития в оксиде и атомами лития в металле. Таким образом, в слое оксида также создается латеральный градиент электрохимического потенциала ионов лития, а следовательно, и электрического потенциала, направленный к границам зерен.

Для оценки потоков ионов лития воспользуемся значением градиента химического потенциала лития из разделов 3.4 и 3.5, равным 10^{-7} эВ/Å. Поток ионов лития через единицу длины поверхности будет выражаться следующей формулой:

$$J = \frac{n}{t \cdot l} = \frac{I}{e \cdot l} = \frac{\int i \cdot dz \cdot dx}{e \cdot l} = \frac{\int i(z) \cdot dz}{e} \quad (32)$$

где n – число атомов, t – время, l – длина, e – заряд электрона, i – плотность тока, зависящая от высоты (расстояния от интерфейса). В соответствии с законом Ома:

$$J = \frac{\frac{dV}{dy} \int \sigma(z) \cdot dz}{e} \quad (33)$$

где $\sigma(z)$ – проводимость слоя в зависимости от удаления от интерфейса. Поскольку в нашей оценке проводимость слоев меняется дискретно, интеграл можно заменить на сумму вида $\sum \sigma_i \Delta z$, где Δz – толщина слоя, равная $\approx 1,2$ Å. Для оценки возьмем экспериментальное значение объемной проводимости оксида лития, равное 10^{-12} См/см [88]. Как было показано ранее, в условиях осаждения лития проводимость приповерхностного слоя превышает объемную на $\approx 10^{13}$

в первом слое и резко убывает по мере удаления от границы. Градиент электрического поля, выраженный в $\text{В}/\text{\AA}$, будет совпадать по величине с градиентом химического потенциала лития в металле, взятым равным 10^{-7} эВ/Å; подставляя все значения в уравнение 32, получаем величину потока $J_{\text{инт.}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$. Эта величина совпадает по порядку с потоком атомов лития по границам зерен $J_{\text{Г3}}(\text{Li}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$, оцененным ранее в разделах 3.4 и 3.5. То есть транспортные свойства разупорядоченного слоя в металле сопоставимы с транспортными свойствами приграничного слоя оксида. При этом для оценки было взято минимальное значение проводимости одного компонента SEI, поэтому поток по SEI будет выше для других его возможных компонентов.

Рассмотрим электрохимическое осаждение лития на поликристаллическую поверхность. Согласно предложенному механизму, атомы лития со всей поверхности каждого отдельного зерна устремляются к его краям, где внедряются в межзеренную границу. Для простоты рассмотрим круглое зерно диаметром 100 мкм, что совпадает с оценкой размера зерен; осаждение лития осуществляется с плотностью тока 500 мкА/см². Тогда поток атомов лития с поверхности зерна к его границе можно оценить как $J_{\text{инт.}} \cdot l_{\text{гр}} = J_{\text{инт.}} \pi d = 2,6 \cdot 10^{11} \text{ ат./с.}$, а суммарное количество атомов лития, осаждаемое на поверхность зерна, $n_{\text{ат.}} = \frac{i \cdot S}{e} = \frac{i \cdot \pi r^2}{e} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ ат./с.}$ Соответствие этих величин показывает, что латеральный транспорт ионов лития по слою Li_2O вблизи поверхности металла достаточно высок, чтобы обеспечить предложенный нами механизм осаждения лития. Хотя оценка потоков могла быть несколько завышенной (раздел 3.4) (в реальности транспорт может быть нарушен из-за сложной поликристаллической структуры SEI), она показывает, что существенная доля осаждаемого лития может переноситься в латеральном направлении, обеспечивая предложенный нами механизм.

На первом этапе осаждения лития атомы со всей поверхности металла собираются к наклонным границам зерен за счет латерального транспорта по интерфейсу, а затем переносятся вглубь по границам зерен. Расчет потоков лития показывает, что латеральный транспорт по поверхности может осуществляться в равной мере в металле и в пассивирующем слое. Количественная оценка транспортных свойств различных каналов показывает, что их транспортных свойств достаточно, чтобы обеспечить предложенный нами механизм осаждения лития.

3.6.5. Заключение

Моделирование интерфейса $\text{Li} - \text{Li}_2\text{O}$ показали, что явления, связанные с границей металл-диэлектрик, в частности, нарушенная структура приграничного слоя и электростатическое взаимодействие заряженных дефектов со слоем металла, приводят к

значительному увеличению концентрации дефектов в нескольких слоях непосредственно вблизи интерфейса. Полученные на примере оксида лития результаты объясняют природу явлений, способствующих увеличению проводимости в рассматриваемой области, и могут быть применены к большинству потенциальных компонентов SEI. Оценка потока атомов и катионов по интерфейсу показывает, что ее величина достаточно высока, чтобы обеспечить предложенный ранее механизм осаждения лития. Быстрая поверхностная диффузия лития наблюдалась и непосредственно в эксперименте, что также подтверждает полученные нами выводы. Таким образом, результаты расчетов показывают принципиальную возможность реализации предложенного нами ранее механизма роста вискеров посредством поверхностной диффузии. Высокая скорость поверхностной диффузии подчеркивает важность SEI в формировании морфологии лития при его электроосаждении.

Заключение

Таким образом, мы продемонстрировали, что механизм электроосаждения лития заключается в осаждении лития под пассивирующий слой, движение вдоль интерфейса Li-SEI к границам кристаллитов и диффузию по этим границам зерен вглубь электрода. С помощью различных методов компьютерного моделирования было показано, что транспорт лития в металлическом электроде может осуществляться достаточно быстро по различным каналам, что способствует развитию морфологической нестабильности.

На примере использования сплава Li-Ga эвтектического состава в качестве рабочего электрода показано, что увеличение суммарной емкости границ зерен за счет уменьшения среднего размера зерен приводит к более продолжительному компактному осаждению лития. То есть показана возможность длительного осаждения лития на металлический электрод без образования вискеров.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие основные **результаты и выводы:**

1. Экспериментально подтверждено, что на начальном этапе осаждения лития решающую роль в формировании морфологии поверхности литиевого электрода играют процессы массопереноса в электроде. Показано, что литий преимущественно осаждается по наклонным границам зерен у поверхности электрода.
2. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность увеличения стадии планарного осаждения лития (в ~ 5 раз) путем увеличения суммарной емкости границ зерен на примере использования эвтектического сплава Li-Ga в качестве материала электрода.
3. Методами компьютерного моделирования получены энергии образования точечных дефектов в объеме кристаллических Li и Na: $E_{\text{вак.}}(\text{Li}) = 0,494$ эВ, $E_{\text{м/у.ат.}}(\text{Li}) = 0,574$ эВ, $E_{\text{вак.}}(\text{Na}) = 0,351$ эВ, $E_{\text{м/у.ат.}}(\text{Na}) = 0,517$ эВ. Показаны особенности транспорта точечных дефектов в рассматриваемых металлах и температурная зависимость коэффициента диффузии этих дефектов. Выявлена аномальная температурная зависимость коэффициента диффузии междуузельных дефектов ввиду сложного характера движения.
4. Методом молекулярной динамики смоделирована граница зерен кручения Li и Na и выявлено, что межзеренная граница представляет собой разупорядоченный слой атомов, характеризующихся большим значением коэффициента диффузии ($D = 2,6 \cdot 3,1 \cdot 10^{-6}$ см²/с). В результате моделирования границ зерен электрода в условиях электроосаждения выявлено, что значение потока атомов по межзеренным границам Li ($J_{\text{Г3}} = 3,1 \cdot 10^{12}$ с⁻¹мм²) превосходит значения потоков точечных дефектов в объеме Li

($J_{\text{м/ат.}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \text{мм}^2$, $J_{\text{вак.}} = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \text{мм}^2$). Для Na величина потока вакансий в объеме ($J_{\text{вак.}} = 5,0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \text{мм}^2$) превосходит аналогичные значения потока междоузельных дефектов в объеме ($J_{\text{м/ат.}} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{мм}^2$) и потока атомов по межзеренным границам ($J_{\text{ГЗ}} = 6,1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{мм}^2$).

5. В рамках теории функционала плотности проведено моделирование границы Li-Li₂O, соответствующей поверхности металлического электрода, покрытого пассивирующим слоем. Выявлено, что структура приграничного слоя Li разупорядочена и схожа со структурой межзеренных границ; а в слое оксида значительно повышена концентрация дефектов вблизи интерфейса (в $2,02 \cdot 10^{11}$ раза по сравнению с объемом), что влияет на латеральный транспорт лития. Оказалось, что на границе раздела Li – Li₂O величина потока ионов лития в слое оксида ($J_{\text{инт.}} = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{нм}^{-1}$) сопоставима с величиной потока по межзеренной границе металлического Li ($J_{\text{ГЗ}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{нм}^{-1}$). Транспортные свойства такой границы достаточны, чтобы обеспечить перенос большей части осаждаемых ионов лития с поверхности зерна к его границам, реализуя предложенный нами механизм.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

В работе предложен подробный механизм осаждения лития на литиевый электрод при заряде, что упростит поиск решения проблемы образования вискеров. В рамках предложенного механизма показаны ключевые факторы, приводящие к морфологической нестабильности электрода: массоперенос металла внутри электрода и микроструктура металла. Таким образом, для дальнейшего поиска решения проблемы морфологической нестабильности рекомендуется искать способы влияния на указанные параметры. Кроме того, в работе предложен один из способов модификации микроструктуры электрода за счет использования эвтектического сплава, который может быть использован в дальнейшей разработке реальных литий-металлических аккумуляторов.

Часть полученных результатов указывает на схожее поведение металлического лития и металлического натрия. Таким образом, полученные результаты открывают возможность применения схожих подходов и для перспективных натрий-металлических аккумуляторов; однако данное направление нуждается в дополнительных исследованиях.

Использованные в исследовании методики компьютерного моделирования могут быть применены к другим металлическим системам для решения широкого класса задач. Помимо лития, данные подходы показали свою эффективность и в исследовании натрия, что является нетривиальной задачей ввиду химических свойств этих металлов и показывает преимущество использования компьютерного моделирования перед лабораторным экспериментом в ряде случаев.

Список используемых сокращений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ГЦК – гранецентрированная кристаллическая решетка

ДОРЭ – дифракция обратно рассеянных электронов

МД – молекулярная динамика

ОЦК – объемно-центрированная кристаллическая решетка

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭО – полиэтиленоксид

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ФИП – фокусированный ионный пучок

ХИТ – химические источники тока

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DFT (ТФП) – density functional theory (теория функционала плотности)

EAM – embedded-atom method (метод погруженного атома)

EDX – energy dispersive X-ray (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)

LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (свободный пакет для классической молекулярной динамики)

MEAM – modified embedded-atom method (модифицированный метод погруженного атома)

MLIP – Machine Learning Interatomic Potential (межатомный потенциал, полученный с использованием машинного обучения)

MSD (CKO) – mean squared displacement (среднеквадратичное отклонение)

MTP – Moment Tensor Potentials (потенциал тензора момента)

NEB – Nudged Elastic Band method (метод нахождения седловых точек и путей минимальной энергии в компьютерном моделировании)

SEI – Solid Electrolyte Interphase (твердый межфазный электролит)

VASP – Vienna Ab initio Simulation Package

2NN-MEAM – second nearest-neighbor modified embedded-atom method (модифицированный метод погруженного атома, учитывающий второй ближайший круг атомов)

Список использованной литературы

1. Kulova T.L., Fateev V.N., Seregina E.A., Grigoriev A.S. A Brief Review of Post-Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15, № 8. P. 7242–7259.
2. Abraham K.M., Jiang Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 1. P. 1–5.
3. Yu Q., Ye S. In Situ Study of Oxygen Reduction in Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Solution: A Fundamental Study for Development of the Lithium–Oxygen Battery // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, № 22. P. 12236–12250.
4. Qiao Y., Wu S., Yi J., Sun Y., et al. From O₂– to HO₂–: Reducing By-Products and Overpotential in Li–O₂ Batteries by Water Addition // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 129, № 18. P. 5042–5046.
5. Zhang X., Dong P., Lee J.-I., Gray J.T., et al. Enhanced cycling performance of rechargeable Li–O₂ batteries via LiOH formation and decomposition using high-performance MOF-74@CNTs hybrid catalysts // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 17. P. 167–177.
6. Xia C., Kwok C.Y., Nazar L.F. A high-energy-density lithium–oxygen battery based on a reversible four-electron conversion to lithium oxide // *Science.* 2018. Vol. 361, № 6404. P. 777–781.
7. Inozemtseva A., Rulev A., Zakharchenko T., Isaev V., et al. Comprehensive Inorganic Chemistry III. 2023. P. 324–362.
8. Zhang X., Wang X.-G., Xie Z., Zhou Z. Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries // *Green Energy Environ.* 2016. Vol. 1, № 1. P. 4–17.
9. Aurbach D., McCloskey B.D., Nazar L.F., Bruce P.G. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries // *Nat. Energy.* 2016. Vol. 1, № 9. P. 16128.
10. Li G., Wang S., Zhang Y., Li M., et al. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 22. P. e1705590.
11. Liang J., Sun Z.-H., Li F., Cheng H.-M. Carbon materials for Li–S batteries: Functional evolution and performance improvement // *Energy Storage Mater.* 2016. Vol. 2. P. 76–106.
12. Peled E., Shekhtman I., Mukra T., Goor M., et al. Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 1. P. A6051–A6057.
13. Delmas C. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 17.
14. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the P2–NaxCoO₂ phase diagram // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10, № 1. P. 74–80.
15. Guignard M., Didier C., Darriet J., Bordet P., et al. P2-NaxVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 1. P. 74–80.

16. Vitoux L., Guignard M., Suchomel M.R., Pramudita J.C., et al. The Na x MoO₂ Phase Diagram (1/2 ≤ x < 1): An Electrochemical Devil's Staircase // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 17. P. 7243–7254.

17. Boisse B.M. de, Carlier D., Guignard M., Delmas C. Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O₃-Na_xMn_{1-y}Fe_yO₂ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, № 4. P. A569–A574.

18. Talaie E., Duffort V., Smith H.L., Fultz B., et al. Structure of the high voltage phase of layered P2-Na_{2/3-z}[Mn_{1/2}Fe_{1/2}]O₂ and the positive effect of Ni substitution on its stability // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8, № 8. P. 2512–2523.

19. Zhang S., Li X., Su Y., Yang Y., et al. Four-In-One Strategy to Boost the Performance of Na_x[Ni,Mn]O₂ // *Adv. Funct. Mater.* 2023. Vol. 33, № 36.

20. Katcho N.A., Carrasco J., Saurel D., Gonzalo E., et al. Origins of Bistability and Na Ion Mobility Difference in P2- and O₃-Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Polymorphs // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 1.

21. Thorne J.S., Dunlap R.A., Obrovac M.N. Structure and Electrochemistry of Na_xFe_xMn_{1-x}O₂ (1.0 ≤ x ≤ 0.5) for Na-Ion Battery Positive Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, № 2. P. A361–A367.

22. Yabuuchi N., Kajiyama M., Iwatake J., Nishikawa H., et al. P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11, № 6. P. 512–517.

23. Gopalakrishnan J., Rangan K.K. Vanadium phosphate (V₂(PO₄)₃): a novel NASICON N-type vanadium phosphate synthesized by oxidative deintercalation of sodium from sodium vanadium phosphate (Na₃V₂(PO₄)₃) // *Chem. Mater.* 1992. Vol. 4, № 4. P. 745–747.

24. Lee K.T., Ramesh T.N., Nan F., Botton G., et al. Topochemical Synthesis of Sodium Metal Phosphate Olivines for Sodium-Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 16. P. 3593–3600.

25. Moreau P., Guyomard D., Gaubicher J., Boucher F. Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO₄ // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 14. P. 4126–4128.

26. Oh S.-M., Myung S.-T., Hassoun J., Scrosati B., et al. Reversible NaFePO₄ electrode for sodium secondary batteries // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 22. P. 149–152.

27. Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO_{[sub 4]F} // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6, № 1. P. A1.

28. Bianchini M., Brisset N., Fauth F., Weill F., et al. Na₃V₂(PO₄)₂F₃ Revisited: A High-Resolution Diffraction Study // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 14. P. 4238–4247.

29. Broux T., Bamine T., Fauth F., Simonelli L., et al. Strong Impact of the Oxygen Content in Na₃V₂(PO₄)₂F_{3-y}O_y (0 ≤ y ≤ 0.5) on Its Structural and Electrochemical Properties // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 21. P. 7683–7692.

30. Ellis B.L., Makahnouk W.R.M., Makimura Y., Toghill K., et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6, № 10. P. 749–753.

31. Chihara K., Chujo N., Kitajou A., Okada S. Cathode properties of Na₂C₆O₆ for sodium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 110. P. 240–246.
32. Wang S., Wang L., Zhu Z., Hu Z., et al. All Organic Sodium-Ion Batteries with Na₄C₈H₂O₆ // *Angew. Chem.* 2014. Vol. 126, № 23. P. 6002–6006.
33. Stevens D.A., Dahn J.R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 4. P. 1271–1273.
34. Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J.-M., et al. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 18. P. 4109–4111.
35. Muñoz-Márquez M.Á., Saurel D., Gómez-Cámer J.L., Casas-Cabanas M., et al. Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 20.
36. Darwiche A., Marino C., Sougrati M.T., Fraisse B., et al. Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 51. P. 20805–20811.
37. Hartmann P., Bender C.L., Vračar M., Dürr A.K., et al. A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO₂) battery // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 3. P. 228–232.
38. Landa-Medrano I., Li C., Ortiz-Vitoriano N., Larramendi I.R. de, et al. Sodium–Oxygen Battery: Steps Toward Reality // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 7. P. 1161–1166.
39. Ortiz-Vitoriano N., Batcho T.P., Kwabi D.G., Han B., et al. Rate-Dependent Nucleation and Growth of NaO₂ in Na–O₂ Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 13. P. 2636–2643.
40. Jian Z., Chen Y., Li F., Zhang T., et al. High capacity Na–O₂ batteries with carbon nanotube paper as binder-free air cathode // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 251. P. 466–469.
41. Ma J., Zhang X. Optimized nitrogen-doped carbon with a hierarchically porous structure as a highly efficient cathode for Na–O₂ batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 25. P. 10008–10013.
42. Kim H., Jeong G., Kim Y.-U., Kim J.-H., et al. Metallic anodes for next generation secondary batteries // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 23. P. 9011–9034.
43. Hueso K.B., Armand M., Rojo T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6, № 3. P. 734–749.
44. Batteries for Sustainability, Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. 2013.
45. Reddy M.V., Mauger A., Julien C.M., Paoletta A., et al. Brief History of Early Lithium-Battery Development // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 8. P. 1884.
46. Whittingham M.S. Chalcogenide Battery. 2005.

47. Py M.A., Haering R.R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds // *Can. J. Phys.* 1983. Vol. 61, № 1. P. 76–84.

48. Mauger A., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghib K. Tribute to Michel Armand: from Rocking Chair – Li-ion to Solid-State Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167, № 7. P. 070507.

49. Yoshino A. *Lithium-Ion Batteries*. 2014. P. 1–20.

50. Wang K., Pei P., Ma Z., Chen H., et al. Dendrite growth in the recharging process of zinc–air batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 45. P. 22648–22655.

51. Yamaki J., Tobishima S., Hayashi K., Saito K., 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.

52. Li Y., Li Y., Pei A., Yan K., et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo–electron microscopy // *Science*. 2017. Vol. 358, № 6362. P. 506–510.

53. Brissot C., Rosso M., Chazalviel J.-N., Lascaud S. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells // *J. Power Sources*. 1999. Vol. 81. P. 925–929.

54. Nishida T., Nishikawa K., Rosso M., Fukunaka Y. Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 100. P. 333–341.

55. Steiger J., Richter G., Wenk M., Kramer D., et al. Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions // *Electrochim. Commun.* 2015. Vol. 50. P. 11–14.

56. Nishikawa K., Mori T., Nishida T., Fukunaka Y., et al. In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1212–A1217.

57. Nishikawa K., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., et al. Measurement of Concentration Profiles during Electrodeposition of Li Metal from LiPF₆-PC Electrolyte Solution: The Role of SEI Dynamics // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154, № 10. P. A943–A948.

58. Kushima A., So K.P., Su C., Bai P., 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.

59. Ding F., Xu W., Graff G.L., Zhang J., et al. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 11. P. 4450–4456.

60. Rulev A.A., Sergeev A.V., Yashina L.V., Jacob T., et al. Electromigration in Lithium Whisker Formation Plays Insignificant Role during Electroplating // *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, № 5. P. 1324–1328.

61. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11503–11618.

62. Aurbach D., Daroux M.L., Faguy P.W., Yeager E. Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134, № 7. P. 1611–1620.

63. Lu P., Harris S.J. Lithium transport within the solid electrolyte interphase // *Electrochem. Commun.* 2011. Vol. 13, № 10. P. 1035–1037.

64. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions // *Solid State Ion.* 2002. Vol. 148, № 3–4. P. 405–416.

65. 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.

66. Smetana J. Theory of Tin Whisker Growth: “The End Game” // *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* 2007. Vol. 30, № 1. P. 11–22.

67. Wang X., Zeng W., Hong L., Xu W., 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.

68. Gu J., Shi Y., Du Z., Li M., et al. Stress Relief in Metal Anodes: Mechanisms and Applications // *Adv. Energy Mater.* 2023. Vol. 13, № 40.

69. Chason E., Jagtap P. Effect of grain size on thin film stress and morphology using kinetic Monte Carlo simulations // *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 128, № 14. P. 145301.

70. Chason E., Pei F., Jain N., Hitt A. Studying the Effect of Grain Size on Whisker Nucleation and Growth Kinetics Using Thermal Strain // *J. Electron. Mater.* 2019. Vol. 48, № 1. P. 17–24.

71. Hoffman R.W. Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities // *Thin Solid Films.* 1976. Vol. 34, № 2. P. 185–190.

72. He Y., Ren X., Xu Y., Engelhard M.H., et al. Origin of lithium whisker formation and growth under stress // *Nat. Nanotechnol.* 2019. Vol. 14, № 11. P. 1042–1047.

73. Zhang L., Yang T., Du C., Liu Q., 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.

74. Lee B., Paek E., Mitlin D., Lee S.W. Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions to Dendrite Growth // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 8. P. 5416–5460.

75. Rodriguez R., Loeffler K.E., Nathan S.S., Sheavly J.K., et al. In Situ Optical Imaging of Sodium Electrodeposition: Effects of Fluoroethylene Carbonate // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 9. P. 2051–2057.

76. Wei S., Choudhury S., Xu J., Nath P., et al. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, № 12.

77. Mogensen R., Brandell D., Younesi R. Solubility of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Sodium Ion Batteries // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1, № 6. P. 1173–1178.

78. Hu J., Wang H., Wang S., Lei Y., et al. Electrochemical deposition mechanism of sodium and potassium // *Energy Storage Mater.* 2021. Vol. 36. P. 91–98.

79. Liu Q., Zhang L., Sun H., Geng L., et al. In Situ Observation of Sodium Dendrite Growth and Concurrent Mechanical Property Measurements Using an Environmental Transmission Electron Microscopy–Atomic Force Microscopy (ETEM-AFM) Platform // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5, № 8. P. 2546–2559.

80. Rulev A.A., Frolov A., Doronin S., Bezuglov I., et al. Revising the pathways of the Li reaction with organic carbonates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, № 28. P. 16184–16192.

81. Han B., Zhang Z., Zou Y., Xu K., et al. Poor Stability of Li₂CO₃ in the Solid Electrolyte Interphase of a Lithium-Metal Anode Revealed by Cryo-Electron Microscopy // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 22. P. e2100404.

82. Liu Y., Ju Z., Zhang B., Wang Y., et al. Visualizing the Sensitive Lithium with Atomic Precision: Cryogenic Electron Microscopy for Batteries // *Acc. Chem. Res.* 2021. Vol. 54, № 9. P. 2088–2099.

83. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719.

84. Park S., Chaudhary R., Han S.A., Qutaish H., et al. Ionic conductivity and mechanical properties of the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries // *Energy Mater.* 2023. Vol. 3, № 1. P. 300005.

85. Guo R., Gallant B.M. Li₂O Solid Electrolyte Interphase: Probing Transport Properties at the Chemical Potential of Lithium // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 13. P. 5525–5533.

86. Li C., Guo X., Gu L., Samuelis D., et al. Ionic Space-Charge Depletion in Lithium Fluoride Thin Films on Sapphire (0001) Substrates // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, № 15. P. 2901–2905.

87. Pan J., Zhang Q., Xiao X., Cheng Y.-T., et al. Design of Nanostructured Heterogeneous Solid Ionic Coatings through a Multiscale Defect Model // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 8. P. 5687–5693.

88. Lörger S., Usiskin R., Maier J. Transport and Charge Carrier Chemistry in Lithium Oxide // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 10. P. A2215–A2220.

89. Li W., Wu G., Araújo C.M., Scheicher R.H., et al. Li⁺ ion conductivity and diffusion mechanism in α -Li₃N and β -Li₃N // *Energy Environ. Sci.* 2010. Vol. 3, № 10. P. 1524–1530.

90. Wang J., Ge B., Li H., Yang M., et al. Challenges and progresses of lithium-metal batteries // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 420. P. 129739.

91. Jie Y., Ren X., Cao R., Cai W., et al. Advanced Liquid Electrolytes for Rechargeable Li Metal Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 25.

92. Zhang X., Cheng X., Chen X., Yan C., et al. Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27, № 10.

93. Liu Y., Lin D., Li Y., Chen G., et al. Solubility-mediated sustained release enabling nitrate additive in carbonate electrolytes for stable lithium metal anode // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 3656.

94. Peng Z., Cao X., Gao P., Jia H., et al. High-Power Lithium Metal Batteries Enabled by High-Concentration Acetonitrile-Based Electrolytes with Vinylene Carbonate Additive // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 24.

95. Michan A.L., Parimalam Bharathy.S., Leskes M., Kerber R.N., et al. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 22. P. 8149–8159.

96. Qian J., Henderson W.A., Xu W., Bhattacharya P., et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 6362.

97. Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes // *Nat. Rev. Mater.* 2017. Vol. 2, № 4. P. 16103.

98. Cruz A.M., Ferreira E.B., Rodrigues A.C.M. Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass–ceramic // *J. Non-Cryst. Solids.* 2009. Vol. 355, № 45–47. P. 2295–2301.

99. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W.J.F. Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₅La₃M₂O₁₂ (M = Nb, Ta) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86, № 3. P. 437–440.

100. Asabina E.A., Pet'kov V.I., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and ionic conductivity of Na_{1+2x} M_x Zr_{2-x} (PO₄)₃ (M – Mg, Mn) NASICON-type ceramic materials // *Solid State Sci.* 2025. Vol. 160. P. 107786.

101. Kennedy J.H., Sahami S., Shea S.W., Zhang Z. Preparation and conductivity measurements of SiS₂□Li₂S glasses doped with LiBr and LiCl // *Solid State Ion.* 1986. Vol. 18. P. 368–371.

102. Capiglia C., Saito Y., Kataoka H., Kodama T., et al. Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVdF-HFP and LiN(C₂F₅SO₂)₂ // *Solid State Ion.* 2000. Vol. 131, № 3–4. P. 291–299.

103. Feuillade G., Perche Ph. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells // *J. Appl. Electrochem.* 1975. Vol. 5, № 1. P. 63–69.

104. Appetecchi G.B., Croce F., Persi L., Ronci F., et al. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes // *Electrochimica Acta.* 2000. Vol. 45, № 8–9. P. 1481–1490.

105. Stephan A.M., Nahm K.S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // *Polymer.* 2006. Vol. 47, № 16. P. 5952–5964.

106. Liu Y., Liu Q., Xin L., Liu Y., et al. Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction // *Nat. Energy.* 2017. Vol. 2, № 7. P. 17083.

107. Lee J.S., Kim H., Jo C., Jeong J., et al. Superstructures: Enzyme-Driven Hasselback-Like DNA-Based Inorganic Superstructures (Adv. Funct. Mater. 45/2017) // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27, № 45.

108. Zhang T., Yang J., Xu Z., Li H., et al. Suppressing Dendrite Growth of a Lithium Metal Anode by Modifying Conventional Polypropylene Separators with a Composite Layer // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. Vol. 3, № 1. P. 506–513.

109. Monem M.A., Trad K., Omar N., Hegazy O., et al. Lithium-ion batteries: Evaluation study of different charging methodologies based on aging process // *Appl. Energy*. 2015. Vol. 152. P. 143–155.

110. Zhu S., Hu C., Xu Y., Jin Y., et al. Performance improvement of lithium-ion battery by pulse current // *J. Energy Chem.* 2020. Vol. 46. P. 208–214.

111. Aryanfar A., Brooks D., Merinov B.V., Goddard W.A., et al. Dynamics of Lithium Dendrite Growth and Inhibition: Pulse Charging Experiments and Monte Carlo Calculations // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 10. P. 1721–1726.

112. Zhang Z., Wang Z.L., Lu X. Suppressing Lithium Dendrite Growth via Sinusoidal Ripple Current Produced by Triboelectric Nanogenerators // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 20.

113. Seong I.W., Hong C.H., Kim B.K., Yoon W.Y. The effects of current density and amount of discharge on dendrite formation in the lithium powder anode electrode // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 178, № 2. P. 769–773.

114. Li L., Basu S., Wang Y., Chen Z., et al. Self-heating–induced healing of lithium dendrites // *Science*. 2018. Vol. 359, № 6383. P. 1513–1516.

115. Hong Z., Viswanathan V. Prospect of Thermal Shock Induced Healing of Lithium Dendrite // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4, № 5. P. 1012–1019.

116. Maraschky A., Akolkar R. Temperature Dependence of Dendritic Lithium Electrodeposition: A Mechanistic Study of the Role of Transport Limitations within the SEI // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167, № 6. P. 062503.

117. Thenuwara A.C., Shetty P.P., McDowell M.T. Distinct Nanoscale Interphases and Morphology of Lithium Metal Electrodes Operating at Low Temperatures // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 12. P. 8664–8672.

118. Yan K., Wang J., Zhao S., Zhou D., et al. Temperature-Dependent Nucleation and Growth of Dendrite-Free Lithium Metal Anodes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 33. P. 11364–11368.

119. Wang J., Huang W., Pei A., Li Y., et al. Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy // *Nat. Energy*. 2019. Vol. 4, № 8. P. 664–670.

120. Lin D., Liu Y., Liang Z., Lee H.-W., et al. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes // *Nat. Nanotechnol.* 2016. Vol. 11, № 7. P. 626–632.

121. Fan L., Zhuang H.L., Zhang W., Fu Y., et al. Stable Lithium Electrodeposition at Ultra-High Current Densities Enabled by 3D PMF/Li Composite Anode // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 15.

122. Wang Q., Liu B., Shen Y., Wu J., et al. Confronting the Challenges in Lithium Anodes for Lithium Metal Batteries // *Adv. Sci.* 2021. Vol. 8, № 17. P. 2101111.

123. Chen Y., Yue M., Liu C., Zhang H., et al. Long Cycle Life Lithium Metal Batteries Enabled with Upright Lithium Anode // *Adv. Funct. Mater.* 2019. Vol. 29, № 15.

124. Matsuda S., Kubo Y., Uosaki K., Nakanishi S. Insulative Microfiber 3D Matrix as a Host Material Minimizing Volume Change of the Anode of Li Metal Batteries // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2, № 4. P. 924–929.

125. Hou G., Sun Q., Ai Q., Ren X., et al. Growth direction control of lithium dendrites in a heterogeneous lithiophilic host for ultra-safe lithium metal batteries // J. Power Sources. 2019. Vol. 416. P. 141–147.

126. Gu X., Dong J., Lai C. Li-containing alloys beneficial for stabilizing lithium anode: A review // Eng. Rep. 2021. Vol. 3, № 1.

127. Richardson T.J., Chen G. Solid solution lithium alloy cermet anodes // J. Power Sources. 2007. Vol. 174, № 2. P. 810–812.

128. Kong L., Wang L., Ni Z., Liu S., et al. Lithium–Magnesium Alloy as a Stable Anode for Lithium–Sulfur Battery // Adv. Funct. Mater. 2019. Vol. 29, № 13.

129. Jagannathan M., Chandran K.S.R. Electrochemical Charge/Discharge Behavior and Phase Transitions during Cell Cycling of Li(Mg) Alloy Anodes for High Capacity Li Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160, № 10. P. A1922–A1926.

130. Ye H., Zheng Z., Yao H., Liu S., et al. Guiding Uniform Li Plating/Stripping through Lithium–Aluminum Alloying Medium for Long-Life Li Metal Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 4. P. 1094–1099.

131. Liu S., Deng L., Guo W., Zhang C., et al. Bulk Nanostructured Materials Design for Fracture-Resistant Lithium Metal Anodes // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 15. P. e1807585.

132. Zhao J., Zhou G., Yan K., Xie J., et al. Air-stable and freestanding lithium alloy/graphene foil as an alternative to lithium metal anodes // Nat. Nanotechnol. 2017. Vol. 12, № 10. P. 993–999.

133. Park C.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 8. P. 3115–3141.

134. Deng H., Qiu F., Li X., Qin H., et al. A Li-ion oxygen battery with Li-Si alloy anode prepared by a mechanical method // Electrochim. Commun. 2017. Vol. 78. P. 11–15.

135. Santhosha A.L., Medenbach L., Buchheim J.R., Adelhelm P. The Indium–Lithium Electrode in Solid-State Lithium-Ion Batteries: Phase Formation, Redox Potentials, and Interface Stability // Batter. Supercaps. 2019. Vol. 2, № 6. P. 524–529.

136. Duan B., Wang W., Zhao H., Wang A., et al. Li-B Alloy as Anode Material for Lithium/Sulfur Battery // ECS Electrochem. Lett. 2013. Vol. 2, № 6. P. A47–A51.

137. Zhang X., Wang W., Wang A., Huang Y., et al. Improved cycle stability and high security of Li-B alloy anode for lithium–sulfur battery // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 30. P. 11660–11665.

138. Weppner W., Huggins R.A. Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium–Antimony and Lithium–Bismuth // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125, № 1. P. 7–14.

139. Besenhard J.O., Fritz H.P. Reversibles elektrochemisches legieren von metallen der V. hauptgruppe in organischen Li⁺—Lösungen // *Electrochimica Acta*. 1975. Vol. 20, № 6–7. P. 513–517.

140. Chen T., Kong W., Zhao P., Lin H., et al. Dendrite-Free and Stable Lithium Metal Anodes Enabled by an Antimony-Based Lithiophilic Interphase // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 18. P. 7565–7573.

141. Stark J.K., Ding Y., Kohl P.A. Dendrite-Free Electrodeposition and Reoxidation of Lithium–Sodium Alloy for Metal-Anode Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 10. P. A1100–A1105.

142. Ma J., Meng F., Yu Y., Liu D., et al. Prevention of dendrite growth and volume expansion to give high-performance aprotic bimetallic Li–Na alloy–O₂ batteries // *Nat. Chem.* 2019. Vol. 11, № 1. P. 64–70.

143. Wang J., King P., Huggins R.A. Investigations of binary lithium–zinc, lithium–cadmium and lithium–lead alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolyte // *Solid State Ion.* 1986. Vol. 20, № 3. P. 185–189.

144. Chen C., Yang Y., Shao H. Enhancement of the lithium cycling capability using Li–Zn alloy substrate for lithium metal batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 137. P. 476–483.

145. Yan K., Lu Z., Lee H.-W., Xiong F., et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth // *Nat. Energy*. 2016. Vol. 1, № 3. P. 16010.

146. Crosnier O., Mounsey C., Herle P.S., Taylor N., et al. Crystal Structure and Electrochemical Behavior of Li₂CuP: a Surprising Reversible Crystalline–Amorphous Transformation // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 26. P. 4890–4892.

147. Hashimoto Y., Machida N., Shigematsu T. Preparation of Li_{4.4}Ge_xSi_{1–x} alloys by mechanical milling process and their properties as anode materials in all-solid-state lithium batteries // *Solid State Ion.* 2004. Vol. 175, № 1–4. P. 177–180.

148. Matsuno S., Noji M., Kashiwagi T., Nakayama M., et al. Construction of the Ternary Phase Diagram for the Li–Cu–Sb System as the Anode Material for a Lithium Ion Battery // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 20. P. 7548–7553.

149. Liu Y., Ma R., He Y., Gao M., et al. Synthesis, Structure Transformation, and Electrochemical Properties of Li₂MgSi as a Novel Anode for Li-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24, № 25. P. 3944–3952.

150. Ma Y., Li L., Qian J., Qu W., et al. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2021. Vol. 39. P. 203–224.

151. Wang M.J., Chang J.-Y., Wolfenstine J.B., Sakamoto J. Analysis of elastic, plastic, and creep properties of sodium metal and implications for solid-state batteries // *Materialia*. 2020. Vol. 12. P. 100792.

152. Callister W.D., Rethwisch D.G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10th Edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

153. Meyers M.A., Chawla K.K. *Mechanical Behavior of Materials*. 2nd Edition. 2008.

154. Masias A., Felten N., Garcia-Mendez R., Wolfenstine J., et al. Elastic, plastic, and creep mechanical properties of lithium metal // *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 54, № 3. P. 2585–2600.

155. LePage W.S., Chen Y., Kazyak E., Chen K.-H., et al. Lithium Mechanics: Roles of Strain Rate and Temperature and Implications for Lithium Metal Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 2. P. A89–A97.

156. Fincher C.D., Zhang Y., Pharr G.M., Pharr M. Elastic and Plastic Characteristics of Sodium Metal // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. Vol. 3, № 2. P. 1759–1767.

157. Sargent P.M., Ashby M.F. Deformation mechanism maps for alkali metals // *Scr. Met.* 1984. Vol. 18, № 2. P. 145–150.

158. Fincher C.D., Ojeda D., Zhang Y., Pharr G.M., et al. Mechanical properties of metallic lithium: from nano to bulk scales // *Acta Mater.* 2020. Vol. 186. P. 215–222.

159. Zhu T., Li J. Ultra-strength materials // *Prog. Mater. Sci.* 2010. Vol. 55, № 7. P. 710–757.

160. Coble R.L. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34, № 6. P. 1679–1682.

161. Dao M., Lu L., Asaro R.J., Hosson J.T.M.D., et al. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals // *Acta Mater.* 2007. Vol. 55, № 12. P. 4041–4065.

162. Cai B., Kong Q.P., Lu L., Lu K. Interface controlled diffusional creep of nanocrystalline pure copper // *Scr. Mater.* 1999. Vol. 41, № 7. P. 755–759.

163. Tian L., Li J., Sun J., Ma E., et al. Visualizing size-dependent deformation mechanism transition in Sn // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3, № 1. P. 2113.

164. Schott V., Fähnle M., Madden P.A. Theory of self-diffusion in alkali metals: I. Results for monovacancies in Li, Na, and K // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000. Vol. 12, № 7. P. 1171.

165. Dologlou E. Self-diffusion in solid lithium // *Glas. Phys. Chem.* 2010. Vol. 36, № 5. P. 570–574.

166. Messer R., Noack F. Nuclear magnetic relaxation by self-diffusion in solid lithium: T1-frequency dependence // *Appl. Phys.* 1975. Vol. 6, № 1. P. 79–88.

167. 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.

168. Li Y., Leung K., Qi Y. Computational Exploration of the Li-Electrode|Electrolyte Interface in the Presence of a Nanometer Thick Solid-Electrolyte Interphase Layer // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 10. P. 2363–2370.

169. Li Y., Qi Y. Energy landscape of the charge transfer reaction at the complex Li/SEI/electrolyte interface // *Energy Environ. Sci.* 2019. Vol. 12, № 4. P. 1286–1295.

170. Hao F., Vishnugopi B.S., Wang H., Mukherjee P.P. Chemomechanical Interactions Dictate Lithium Surface Diffusion Kinetics in the Solid Electrolyte Interphase // *Langmuir*. 2022. Vol. 38, № 18. P. 5472–5480.

171. Kumar A., Barda H., Klinger L., Finnis M.W., et al. Anomalous diffusion along metal/ceramic interfaces // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 5251.

172. Gan D., Ho P.S., Pang Y., Huang R., et al. Effect of passivation on stress relaxation in electroplated copper films // *J. Mater. Res.* 2006. Vol. 21, № 6. P. 1512–1518.

173. Rulev A.A., Kondratyeva Y.O., Yashina L.V., Itkis D.M. Lithium Planar Deposition vs Whisker Growth: Crucial Role of Surface Diffusion // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, № 24. P. 10511–10518.

174. Rulev A.A., Kondratyeva Y.O., Yashina L.V., Ivanenko I.P., et al. Whisker-free lithium electrodeposition by tuning electrode microstructure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. Vol. 27, № 5. P. 2845–2851.

175. Azza H., Selhaoui N., Iddaoudi A., Bouirden L. Thermodynamic Reassessment of the Gallium–Lithium Phase Diagram // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2017. Vol. 38, № 5. P. 788–795.

176. Zhang R., Chen X., Chen X., Cheng X., et al. Lithiophilic Sites in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 27. P. 7764–7768.

177. Hou G., Ren X., Ma X., Zhang L., 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.

178. Lee J.G. Computational Materials Science: an Introduction. Second Edition.

179. 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.

180. Barrett C.S. X-ray study of the alkali metals at low temperatures // *Acta Crystallogr.* 1956. Vol. 9, № 8. P. 671–677.

181. Barrett C.S. A Low Temperature Transformation in Lithium // *Phys. Rev.* 1947. Vol. 72, № 3. P. 245–245.

182. Berliner R., Werner S.A. The structure of the low temperature phase of lithium metal † // *Phys. BC*. 1986. Vol. 136, № 1–3. P. 481–484.

183. Aghemenloh E., Umukoro J.O., Azi S.O., Yusuf S., et al. Surface energy calculation of bcc metals using the analytical equivalent crystal theory method // *Comput. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50, № 12. P. 3290–3296.

184. Wang J., Wang S.-Q. Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study // *Surf. Sci.* 2014. Vol. 630. P. 216–224.

185. Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z., Debenedetti P.G. A Comparison of the Predictive Capabilities of the Embedded-Atom Method and Modified Embedded-Atom Method Potentials for Lithium // *J. Phys. Chem. B*. 2015. Vol. 119, № 29. P. 8960–8968.

186. Belashchenko D.K., Ostrovskii O.I. The embedded atom model for liquid metals: Liquid gallium and bismuth // Russ. J. Phys. Chem. 2006. Vol. 80, № 4. P. 509–522.

187. Belashchenko D.K., Ostrovskii O.I. Application of the embedded atom model to liquid metals: Liquid lithium // High Temp. 2009. Vol. 47, № 2. P. 211–218.

188. Belashchenko D.K. Electron contribution to energy of alkali metals in the scheme of an embedded atom model // High Temp. 2012. Vol. 50, № 3. P. 331–339.

189. Belashchenko D.K. Impact compression of alkali metals: Computer-aided simulation // High Temp. 2013. Vol. 51, № 5. P. 626–639.

190. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 5. P. 2727–2742.

191. Yuan X., Takahashi K., Yin Y., Onzawa T. Development of modified embedded atom method for a bcc metal: lithium // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2003. Vol. 11, № 4. P. 447.

192. Lee B.-J., Baskes M.I. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 13. P. 8564–8567.

193. Kim Y.-M., Jung I.-H., Lee B.-J. Atomistic modeling of pure Li and Mg?Li system // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. 20, № 3. P. 035005.

194. Cui Z., Gao F., Cui Z., Qu J. Developing a second nearest-neighbor modified embedded atom method interatomic potential for lithium // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. 20, № 1. P. 015014.

195. Ko W.-S., Jeon J.B. Interatomic potential that describes martensitic phase transformations in pure lithium // Comput. Mater. Sci. 2017. Vol. 129. P. 202–210.

196. Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials // Comput. Mater. Sci. 2017. Vol. 140. P. 171–180.

197. Zuo Y., Chen C., Li X., Deng Z., et al. Performance and Cost Assessment of Machine Learning Interatomic Potentials // J. Phys. Chem. A. 2020. Vol. 124, № 4. P. 731–745.

198. Shapeev A.V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials // Multiscale Model. Simul. 2016. Vol. 14, № 3. P. 1153–1173.

199. Braams B.J., Bowman J.M. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality // Int. Rev. Phys. Chem. 2009. Vol. 28, № 4. P. 577–606.

200. Gubaev K., Podryabinkin E.V., Hart G.L.W., Shapeev A.V. Accelerating high-throughput searches for new alloys with active learning of interatomic potentials // arXiv. 2018.

201. Thompson A.P., Swiler L.P., Trott C.R., Foiles S.M., et al. Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials // J. Comput. Phys. 2015. Vol. 285. P. 316–330.

202. Szlachta W.J., Bartók A.P., Csányi G. Accuracy and transferability of Gaussian approximation potential models for tungsten // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 90, № 10. P. 104108.

203. Sergeev A.V., Rulev A.A., Kondratyeva Y.O., Yashina L.V. Computational insight into the grain boundary structure and atomic mobility in metallic lithium // *Acta Mater.* 2022. Vol. 233. P. 117988.

204. Nichol A., Ackland G.J. Property trends in simple metals: An empirical potential approach // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 93, № 18. P. 184101.

205. Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // *Mach. Learn.: Sci. Technol.* 2021. Vol. 2, № 2. P. 025002.

206. Mishin Y. An Atomistic View of Grain Boundary Diffusion // *Defect Diffus. Forum.* 2015. Vol. 363. P. 1–11.

207. Morris J.R., Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, № 5. P. 3109–3115.

208. Hanfland M., Loa I., Syassen K., Schwarz U., et al. Equation of state of lithium to 21 GPa // *Solid State Commun.* 1999. Vol. 112, № 3. P. 123–127.

209. Feder R. Equilibrium Defect Concentration in Crystalline Lithium // *Phys. Rev. B.* 1969. Vol. 2, № 4. P. 828–834.

210. Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells Light Metals Handbook.* 1998. P. 67–92.

211. Murday J.S., Cotts R.M. Self-Diffusion Coefficient of Liquid Lithium // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48, № 11. P. 4938–4945.

212. Ott A., Lodding A. Inter-Diffusion of Li-Isotopes in Liquid Lithium Metal // *Z. für Naturforsch. A.* 1965. Vol. 20, № 12. P. 1578–1582.

213. Sergeev A.V., Kondratyeva Y.O., Yashina L.V. Anomalous temperature dependence of self-interstitial diffusivity in metallic lithium and sodium // *Materialia.* 2023. Vol. 28. P. 101718.

214. Nguyen-Manh D., Horsfield A.P., Dudarev S.L. Self-interstitial atom defects in bcc transition metals: Group-specific trends // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73, № 2. P. 020101.

215. Dausinger F., Schultz H. Long-Range Migration of Self-Interstitial Atoms in Tungsten // *Phys. Rev. Lett.* 1975. Vol. 35, № 26. P. 1773–1775.

216. Schultz H. Defect parameters of b.c.c. metals: group-specific trends // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1991. Vol. 141, № 2. P. 149–167.

217. Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R., et al. Self-interstitials in V and Mo // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 22. P. 220101.

218. Zepeda-Ruiz L.A., Rottler J., Han S., Ackland G.J., et al. Strongly non-Arrhenius self-interstitial diffusion in vanadium // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70, № 6. P. 060102.

219. Dudarev S.L. The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals // *C. R. Phys.* 2008. Vol. 9, № 3–4. P. 409–417.

220. Brailsford A.D. Phonon Component of Dislocation Drag // *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41, № 11. P. 4439–4442.

221. Al'shitz V.A., Indenbom V.L. Dynamic dragging of dislocations // Sov. Phys. Uspekhi. 1975. Vol. 18, № 1. P. 1–20.

222. Hikata A., Johnson R.A., Elbaum C. Interaction of Dislocations with Electrons and with Phonons // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2, № 12. P. 4856–4863.

223. Bitzek E., Gumbsch P. Atomistic study of drag, surface and inertial effects on edge dislocations in face-centered cubic metals // Mater. Sci. Eng.: A. 2004. Vol. 387. P. 11–15.

224. Bitzek E., Gumbsch P. Dynamic aspects of dislocation motion: atomistic simulations // Mater. Sci. Eng.: A. 2005. Vol. 400. P. 40–44.

225. Kuksin A.Yu., Yanilkin A.V. Atomistic simulation of the motion of dislocations in metals under phonon drag conditions // Phys. Solid State. 2013. Vol. 55, № 5. P. 1010–1019.

226. Chang J., Cai W., Bulatov V.V., Yip S. Dislocation motion in BCC metals by molecular dynamics // Mater. Sci. Eng.: A. 2001. Vol. 309. P. 160–163.

227. Queyreau S., Marian J., Gilbert M.R., Wirth B.D. Edge dislocation mobilities in bcc Fe obtained by molecular dynamics // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84, № 6. P. 064106.

228. Zepeda-Ruiz L.A., Rottler J., Wirth B.D., Car R., et al. Self-interstitial transport in vanadium // Acta Mater. 2005. Vol. 53, № 7. P. 1985–1994.

229. Derlet P.M., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, № 5. P. 054107.

230. Swinburne T.D., Dudarev S.L. Phonon drag force acting on a mobile crystal defect: Full treatment of discreteness and nonlinearity // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 92, № 13. P. 134302.

231. Kim Y., Ko W.-S., Lee B.-J. Second nearest-neighbor modified embedded atom method interatomic potentials for the Na unary and Na-Sn binary systems // Comput. Mater. Sci. 2020. Vol. 185. P. 109953.

232. 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.

233. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.

234. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–17979.

235. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, № 22. P. 9901–9904.

236. Ma P.-W., Dudarev S.L. Nonuniversal structure of point defects in face-centered cubic metals // Phys. Rev. Mater. 2021. Vol. 5, № 1. P. 013601.

237. Mehrer H. Diffusion in Solids, Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes // Springer Ser. Solid-State Sci. 2007. P. 105–125.

238. Sergeev A.V., Kondratyeva Y.O., Borodin K.O., Yashina L.V. Self-Diffusion in Bulk Lithium and Sodium and Its Impact on the Whisker Growth during Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2024. Vol. 171, № 12. P. 120508.

239. Xiao F., Yin X. Geometry models of porous media based on Voronoi tessellations and their porosity–permeability relations // *Comput. Math. Appl.* 2016. Vol. 72, № 2. P. 328–348.

240. Valdes-Parada F.J., Ochoa-Tapia J.A., Alvarez-Ramirez J. Validity of the permeability Carman–Kozeny equation: A volume averaging approach // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* 2009. Vol. 388, № 6. P. 789–798.

241. Mendelev M.I., Bokstein B.S. Molecular dynamics study of self-diffusion in Zr // *Philos. Mag.* 2010. Vol. 90, № 5. P. 637–654.

242. Murch G.E. *Materials Science and Technology*. 2013.

243. Wieland O., Carstanjen H.D. Measurement of the Low-Temperature Self-Diffusivity of Lithium by Elastic Recoil Detection Analysis // *Defect Diffus. Forum*. 2001. Vol. 194–199. P. 35–42.

244. Osaka T., Shindo I. Infrared reflectivity and Raman scattering of lithium oxide single crystals // *Solid State Commun.* 1984. Vol. 51, № 6. P. 421–424.

245. Jaber A., Song J., Gauvin R. Study of lithium transport in Li₂O component of the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries // *Comput. Mater. Sci.* 2024. Vol. 237. P. 112914.

246. Chadwick A.V., Flack K.W., Strange J.H., Harding J. Defect structures and ionic transport in lithium oxide // *Solid State Ion.* 1988. Vol. 28. P. 185–188.

247. Jacobs P.W.M., Vernon M.L. Defect energies for magnesium oxide and lithium oxide // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. Vol. 86, № 8. P. 1233.

248. Wimmer E., Wolf W., Sticht J., Saxe P., et al. Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 13. P. 134305.

249. Togo A., Chaput L., Tadano T., Tanaka I. Implementation strategies in phonopy and phono3py // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2023. Vol. 35, № 35. P. 353001.

250. Yamazaki Y., Blanc F., Okuyama Y., Buannic L., et al. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 7. P. 647–651.

251. Radin M.D., Rodriguez J.F., Tian F., Siegel D.J. Lithium Peroxide Surfaces Are Metallic, While Lithium Oxide Surfaces Are Not // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 2. P. 1093–1103.

252. Kasamatsu S., Tada T., Watanabe S. Theoretical analysis of space charge layer formation at metal/ionic conductor interfaces // *Solid State Ion.* 2011. Vol. 183, № 1. P. 20–25.

253. Skinner B., Loth M.S., Shklovskii B.I. Capacitance of the Double Layer Formed at the Metal/Ionic-Conductor Interface: How Large Can It Be? // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104, № 12. P. 128302.

254. Lee A.A., Perkin S. Ion–Image Interactions and Phase Transition at Electrolyte–Metal Interfaces // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 14. P. 2753–2757.

255. Wu B., Lochala J., Taverne T., Xiao J. The interplay between solid electrolyte interface (SEI) and dendritic lithium growth // *Nano Energy*. 2017. Vol. 40. P. 34–41.