

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кондратьева Евгения

Самодиффузия лития в металлических электродах

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена в лаборатории химических источников тока отдела динамики химических и биологических процессов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

Научные руководители: **Яшина Лада Валерьевна**

доктор химических наук

Сергеев Артём Вячеславович

кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Кулова Татьяна Львовна**

доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, руководитель лаборатории процессов в химических источниках тока

Авдеев Михаил Васильевич

доктор физико-математических наук, Объединенный институт ядерных исследований, начальник сектора нейтронной оптики

Лысков Николай Викторович

кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, отдел функциональных материалов для твердотельных устройств, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «13» февраля в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3677>

Автореферат разослан « » декабря 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.3,

кандидат химических наук, доцент

Шилина М.И.

Общая характеристика работы

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 вискеро́в на электроде не был достоверно установлен, хоть и удалось показать, что рост вискеро́в происходит от основания, а не путем достраивания концов нитей, что характерно для дендритов.

Недостатки в понимании механизма формирования и роста вискеро́в 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**: гальваностатическую хронопотенциометрию; *in situ* оптическую микроскопию; атомно-силовую микроскопию; растровую электронную микроскопию (в том числе с дифракцией отраженных электронов; с фокусированным ионным пучком). Компьютерное моделирование проводили с использованием методов молекулярной динамики с применением силовых полей, полученных с помощью машинного обучения, и первопринципные расчеты в рамках теории функционала плотности.

Объекты исследования – литиевый металлический электрод, электрод из сплава LiGa, Li-металлические электрохимические полужайки; 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 междоузельного 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 формирование морфологии литиевых осадков 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 междоузельных 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 работы и публикации. 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). 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).

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.

Основное содержание работы

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

Первая глава диссертации является обзором литературы, в котором рассмотрены пост-литий-ионные источники тока: литий-кислородные, литий-серные, натрий-ионные и натрий-металлические аккумуляторы. Далее описаны пути развития химических источников тока и проблемы, связанные с применением литий-металлического электрода, а именно – потеря морфологической стабильности поверхности электрода при электроосаждении. В этом же разделе рассмотрены возможные механизмы роста литиевых вискеро́в, особенности роста натриевых вискеро́в и роль пассивирующего слоя SEI в процессе электроосаждения. В следующем разделе рассмотрены возможные пути решения проблемы непланарного осаждения. К ним относятся оптимизация состава электролита, создание искусственных покрытий на металлическом электроде, использование твердых электролитов, модификация сепаратора, поиск оптимальных условий осаждения и модификация структуры электрода. Далее описаны механические свойства поликристаллических лития и натрия; рассмотрены возможные механизмы пластической деформации и ее связь с самодиффузией. Здесь же описаны возможные механизмы самодиффузии в металлах: миграция точечных дефектов, транспорт по межфазной границе металла с пассивирующим слоем. В заключении сформулированы основные причины, усложняющие процесс установления и детального описания механизма самодиффузии в литии.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию механизма образования и роста литиевых вискеро́в. Экспериментально было показано, что литий осаждается в двух формах: планарно с сохранением исходного рельефа поверхности и в виде нитевидных формирований (вискеро́в). На первом этапе электроосаждения наблюдали выступание границ кристаллитов (ступеней) с

образованием мозаичного узора поверхности электрода. При помощи ДОРЭ показано, что такие ступени находятся на границе зерен с различной кристаллографической ориентацией. С помощью ФИП были выполнены сечения таких ступеней. Было показано, что такие ступени наблюдаются в местах выхода наклонных границ зерен лития на поверхность, и верхнее зерно формирует наблюдаемую ступень, как показано на рисунке 1.

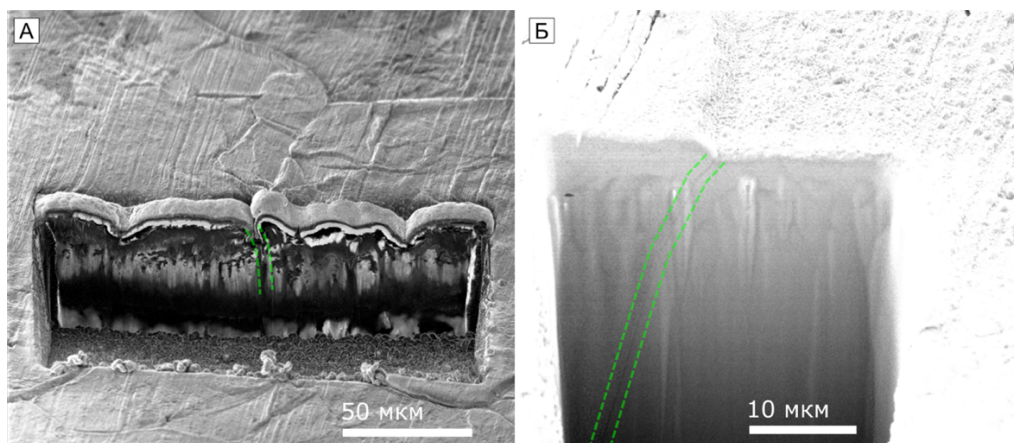


Рисунок 1. Изображения поперечного сечения литиевого дискового электрода после осаждения $500 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ лития. (а) Изображение, полученное с помощью ионного микроскопа; (б) РЭМ-изображение. Следы предполагаемых границ зерен выделены зелеными штриховыми линиями

Такая морфология обусловлена выталкиванием зерен с наклонными внутренними границами за счет роста кристаллита путем внедрения атомов лития в границы зерен и роста механического напряжения в электроде. В типичном эксперименте при плотности тока $100 \text{ мА} / \text{см}^2$ в течение по меньшей мере 10 ч реализуется компактное осаждение без образования вискероов, приводящее к выступанию отдельных зерен или границ зерен. Примечательно, что ранее в литературе не сообщалось о возможности подобного компактного осаждения лития в течение относительно длительного времени.

Ко второму этапу электроосаждения лития относится непосредственно образование и рост вискероов. Таким образом, можно считать, что такие границы зерен обладают определенной емкостью, определяющей количество лития, которое может быть осаждено до начала зарождения вискероов. Далее рост вискероов происходит по аналогичному механизму за счет внедрения атомов лития в межзеренную границу: после зарождения вискероов 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» (Рисунок 2).

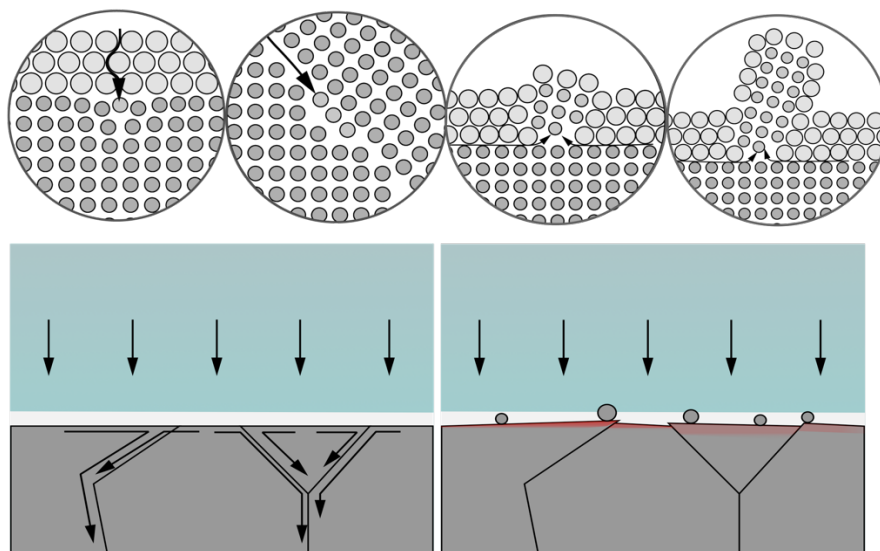


Рисунок 2. Схематическое изображение двух стадий осаждения лития

Так как лимитирующим параметром гладкого осаждения является суммарная емкость границ зерен металлического электрода, намеренное введение примеси позволяет не только уменьшить размер зерен кристаллитов (т.е. увеличить количество границ), но и предотвратить возможную рекристаллизацию. По этой причине литиевый электрод был заменен электродом из сплава лития и галлия эвтектического состава (97,5%_{ат.} Li [1]), так как эвтектические сплавы имеют малый размер зерен за счет одновременной кристаллизации двух фаз.

На электроды, изготовленные из чистого лития и сплава с галлием провели осаждение лития. Данный процесс исследовали при помощи *in situ* оптической микроскопии и *ex situ* электронной микроскопии. Осаждение лития на дисковые электроды, изготовленные из полученного сплава Li-Ga, существенно отличалось от аналогичного осаждения на электрод из чистого поликристаллического лития. Спустя 1 час осаждения на электроде из чистого лития за счет ранее описанного эффекта проявились границы зерен (рисунок 3а),

имеющие характерный размер ~ 100 мкм. А поверхность электрода из сплава Li-Ga, после того же пропущенного заряда, наоборот, стала равномерно (в масштабах разрешения оптического микроскопа) шероховатой (рисунок 3б), а электронная микроскопия показала рост изотропных частиц размером ~ 10 мкм. При дальнейшем осаждении электроды из чистого лития демонстрировали поведение, описанное ранее: наблюдался значительный рост вискеро́в, а перенапряжение начало уменьшаться (рисунок 3в). В то же время, при аналогичной величине прошедшего заряда на кривой осаждения сплава не наблюдалось падения перенапряжения, связанного с ростом вискеро́в (рисунок 3г), которые также не наблюдались на протяжении всего эксперимента.

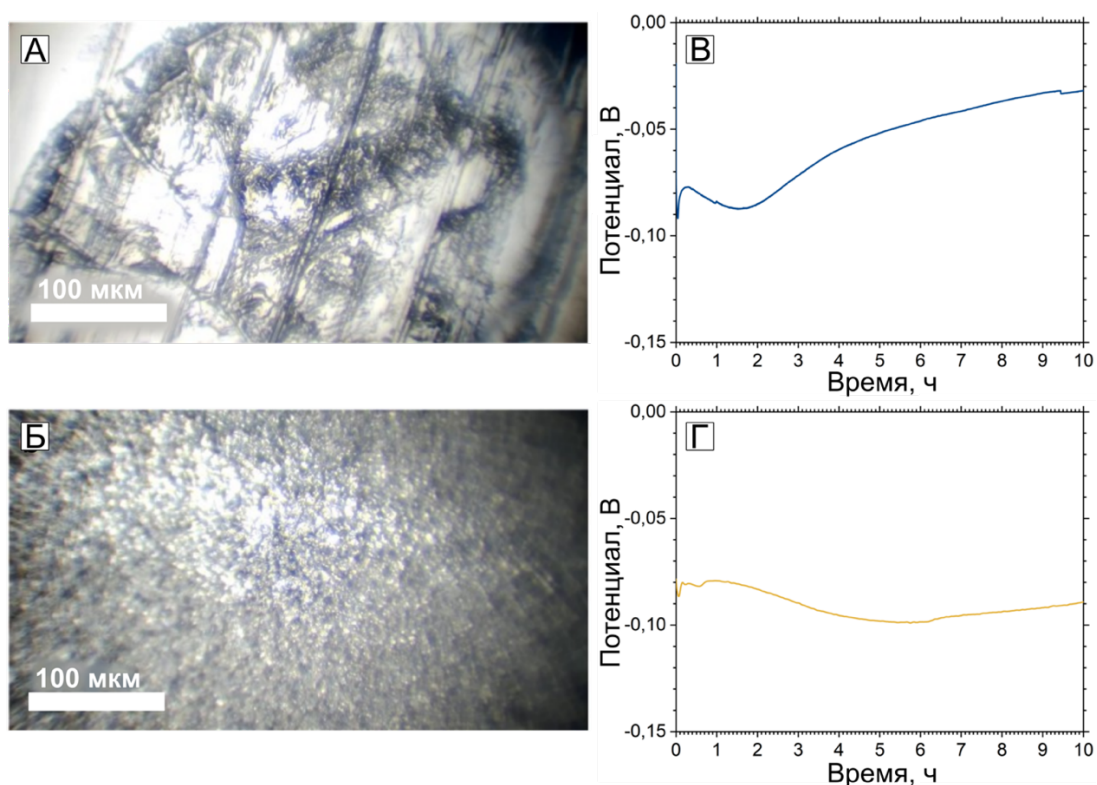


Рисунок 3. Оптическая микрофотография: Li (а) и Li-Ga (б) после гальваностатического осаждения Li в течение 1 ч при плотности тока 500 мкА/см^2 ; соответствующие кривые осаждения для образцов Li (в) и сплава Li-Ga (г)

Таким образом, стадия гладкого осаждения лития значительно продлевается. Более того, размер этих зерен сравним с обычно наблюдаемым диаметром вискеро́в лития, что делает равномерное осаждение более выгодным, чем формирование вискеро́в. 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.

Влияние наличия примеси на длительность планарного осаждения показано на рисунке 4. Согласно предложенному ранее механизму, планарное осаждение реализуется за счет внедрения лития в существующие границы зерен. Емкость, соответствующая этому процессу, связана с количеством таких границ, пересекающих единицу площади поверхности. Эвтектический сплав кристаллизуется с маленьким размером зерен, а зерна примеси препятствуют перекристаллизации зерен лития, что увеличивает плотность границ зерен и соответственно увеличивает их емкость для планарного осаждения.

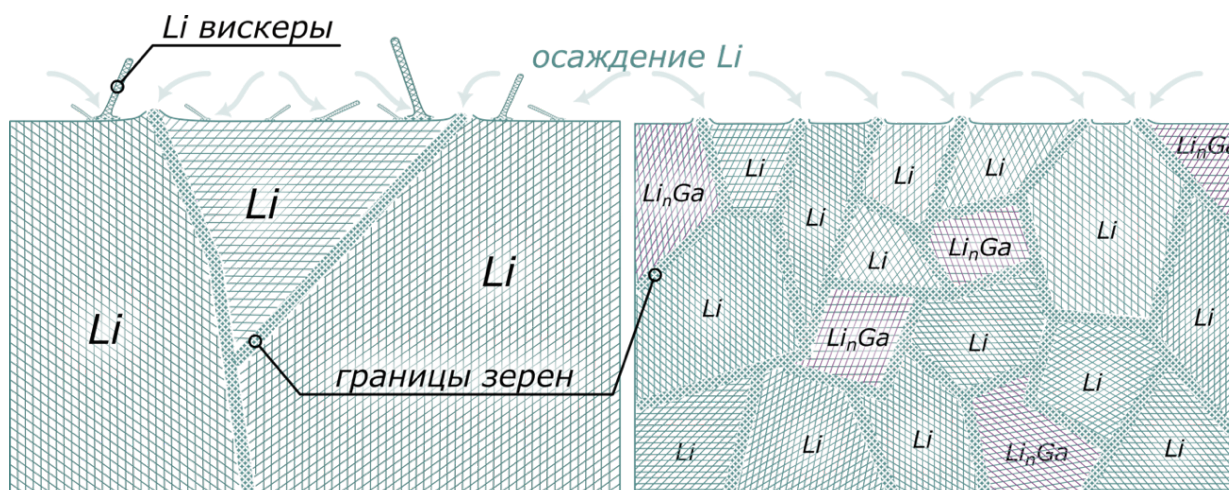


Рисунок 4. Схема осаждения лития на чистый поликристаллический литий и литий, легированный галлием

Третья глава посвящена исследованию различных путей твердофазной диффузии: миграции точечных дефектов в объеме металла, диффузии по границам зерен металла и вдоль интерфейса Li-SEI. Самодиффузию в объеме и по границам зерен моделировали с помощью метода молекулярной динамики с применением различных силовых полей. В начале главы описано применение и сравнение силовых полей для моделирования лития, основанных на классической модели встроенного атома, а также потенциала, полученного с помощью машинного обучения. Потенциал, параметризованный с помощью машинного обучения, показал наилучшую сходимость с опубликованными ранее

результатами экспериментов и расчетов DFT по основным термодинамическим характеристикам и параметрам плавления (Таблица 1). В таблице 1 представлены результаты сравнения различных параметров, полученные методом молекулярной динамики с использованием классических силовых полей, основанных на методе встроенного атома (B13 [2], N16 [3]) и на модифицированном методе встроенного атома (K12 [4], K17 [5]), а также потенциала, параметризованного методом машинного обучения (MLIP [6]); а также данные, полученные экспериментально [7–9] и методом DFT.

Таблица 1 Свойства кристаллического лития, полученные МД-моделированием при использовании разных потенциалов в сравнении с данными эксперимента и DFT. a – постоянная решетки, $E_{м/у.ат}$ – энергия образования м/у атома, $E_{вак}$ – энергия образования вакансии, $T_{пл}$ – температура плавления, $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления, $\Delta V_{пл}$ – относительное изменение объема при плавлении, $E_{м/у.ат.}^{300K}$ – энергия образования м/у атома при 300 K, $E_{вак.}^{300K}$ – энергия образования вакансии при 300 K

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

Для натрия также был получен потенциал, параметризованный с помощью машинного обучения (MLIP), аналогичный литиевому. В таблице 2 показано сравнение параметров плавления натрия, полученных моделированием с использованием силового поля MLIP и классического потенциала (2NN-MEAM [10]); а также значения экспериментальных данных [9]. Видно, что силовое поле, параметризованное с помощью машинного обучения, превосходит по точности классическое силовое поле (Таблица 2).

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

Свойство	Эксперимент	2NN-MEAM	MLIP
$T_{пл.}, K$	370,95	472,2	356,16±0,19
$\Delta V_{ж}/V_{тв}, \%$	2,5	3,36	2,99±0,02
$\Delta H_{пл}, кДж/моль$	2,60	3,29	2,560±0,015

Самодиффузия в объеме металлов происходит путем миграции точечных дефектов (вакансии и междоузельного атома). В следующем разделе показаны особенности структуры и транспорта точечных дефектов в объеме лития и натрия. Под междоузельными дефектами подразумевались также <111>-краудионы, хотя они и содержат несколько атомов вследствие релаксации решетки; кроме того, такая конфигурация междоузельного дефекта является наиболее энергетически выгодной согласно ранее опубликованным данным [11]. В таблице 3 собраны данные основных термодинамических характеристик точечных дефектов в объеме Li и Na, рассчитанные с использованием метода DFT: энергия образования вакансий E_{vac} (эВ), энергия образования <111>-краудиона E_{111} (эВ), энергия перехода из <110>-гантели в <111>-краудион $E_{110} - E_{111}$ (эВ), энергия перехода из тетраэдрической конфигурации междоузельного дефекта в <111>-краудион $E_{TH} - E_{111}$ (эВ). Исходя из этих данных, можно ожидать сопоставимых концентраций дефектов обоих типов.

Таблица 3. Энергия образования точечных дефектов в объеме лития и натрия, 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

Особенности транспорта точечных дефектов в объеме Li и Na показаны на примере температурной зависимости коэффициента диффузии этих дефектов. Температурная зависимость коэффициента диффузии вакансии для обоих рассматриваемых металлов подчиняется закону Аррениуса в диапазоне 100-300 К с энергиями активации 44 мэВ для Li и 101 мэВ для Na соответственно (Рисунок 5а).

В отличие от вакансий, температурная зависимость коэффициента диффузии междоузельного дефекта $\langle 111 \rangle$ -краудиона для обоих рассматриваемых металлов (Li и Na) не подчиняется закону Аррениуса. Кроме того, значения коэффициента диффузии междоузельного дефекта лития и натрия убывают с ростом температуры (Рисунок 5б).

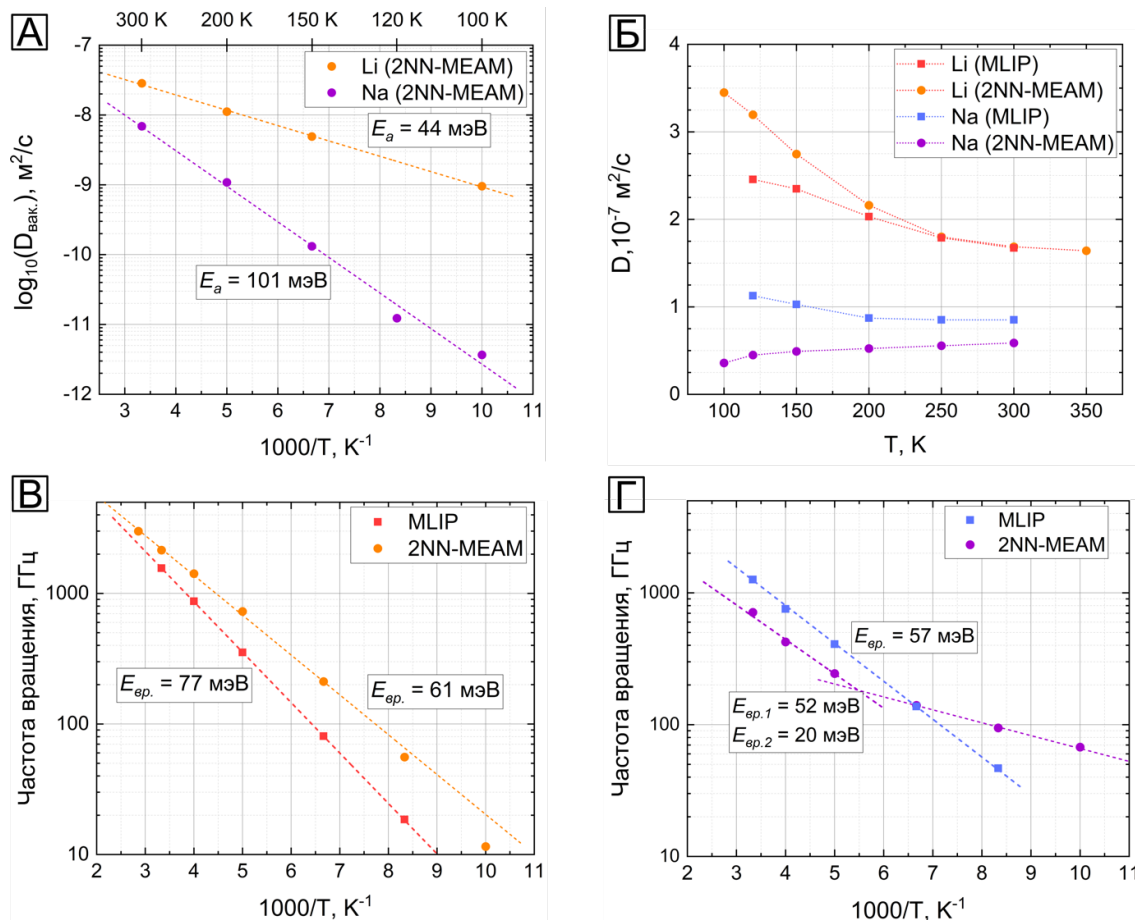


Рисунок 5. а) Зависимость коэффициента диффузии вакансии от температуры (в координатах Аррениуса); б) Зависимость коэффициента диффузии междоузельного атома от температуры; в) Зависимость частоты вращения краудиона Li и Na (г) от температуры (в координатах Аррениуса)

Детальный анализ миграции междоузельного дефекта показал, что движение междоузельного дефекта состоит из одномерного движения вдоль оси $\langle 111 \rangle$ и событий вращения. Температурная зависимость частоты вращения междоузельных дефектов обоих металлов подчиняется закону Аррениуса (Рисунок 5в,г), то есть при более высоких температурах частота вращения таких дефектов выше, а значит чаще прерывается одномерное движение, сокращая максимальную длину сегментов траектории и тем самым провоцируя

результатирующую обратную зависимость. Различия в результатах МД-моделирования междоузельного дефекта, вероятно, вызваны разными значениями энергетического барьера миграции краудина, 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_bT для рассматриваемого диапазона температур (100-300 K), 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 междоузельного дефекта становится более выраженным. В совокупности эти факторы приводят к обратной зависимости между кажущимся коэффициентом диффузии междоузельного дефекта и температурой. Потенциал 2NN-MEAM для Na предсказывает самое высокое значение энергетического барьера миграции краудина, равное k_bT при 220 K, 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 краудина (<1 мэВ) и, как следствие, приведет к еще более выраженному уменьшению значения коэффициента диффузии междоузельного дефекта при росте температуры.

Далее была смоделирована граница зерен кручения Li и показано, что структура такой границы преимущественно аморфна и охватывает область 3-5 атомных слоев, а атомы, относящиеся к этой области гораздо более подвижны, чем в объеме металла (Рисунок 6). Чтобы количественно оценить этот эффект, для шести независимых состояний, удаленных друг от друга на 2 нс, были рассчитаны усредненные по плоскости xu смещения атомов за период 25 пс (Рисунок 7а). Два пика в центре и по краям периодической ячейки моделирования на рисунке 7а соответствуют положениям границ зерен. Ширина

пика составляет приблизительно 10–15 Å, что соответствует числу неупорядоченных атомных слоев на рисунке 6. Для того, чтобы оценить коэффициент диффузии зернограничных атомов, были выбраны три условных пороговых значения среднеквадратичного смещения (Рисунок 7б), равные 0,8, 1,0 или 1,2 Å. Так как более точное определение порогового значения атомного смещения труднодостижимо, был получен примерный диапазон коэффициента диффузии D для атомов, отнесенных к границе зерна, который составляет $2,6\text{--}3,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ в зависимости от используемого порога классификации.

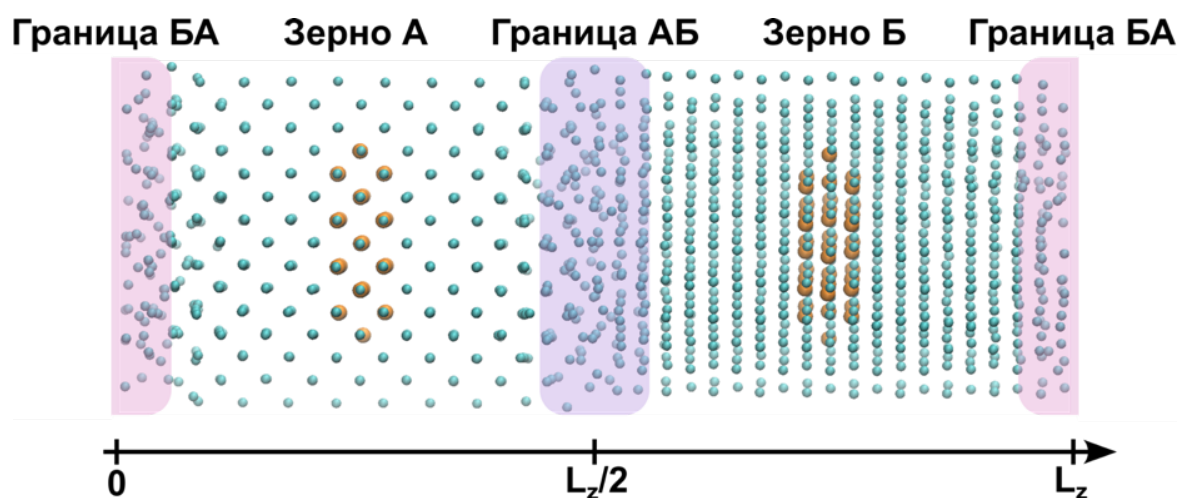


Рисунок 6. Модель структуры границы зерен кручения $(100) \Sigma 5$. Фиолетовым и розовым выделены области границ зерен, оранжевые атомы – фиксированные

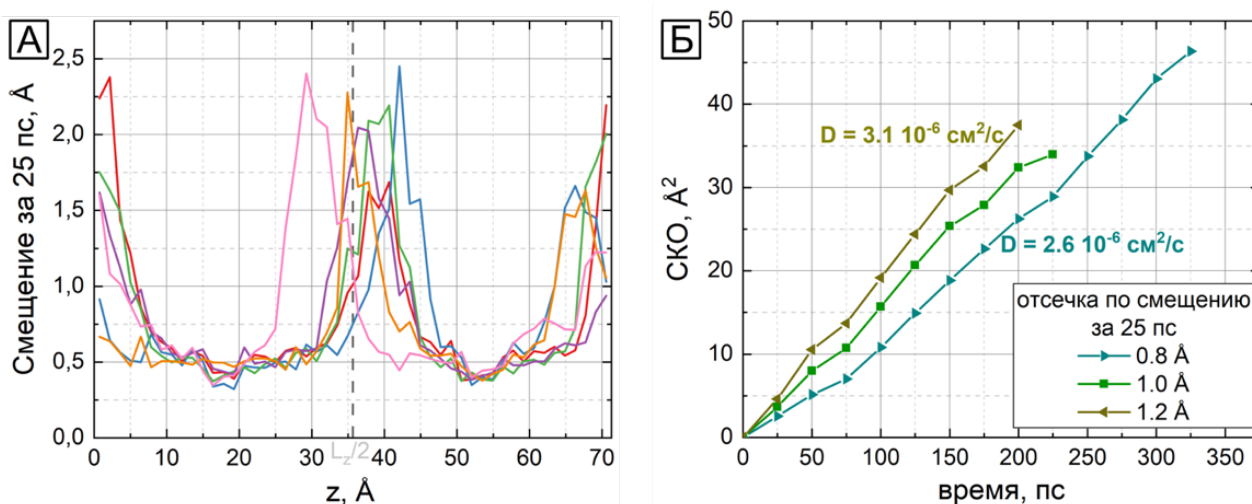


Рисунок 7. (а) Смещение атомов за 25 пс, усредненное по плоскости xy (параллельно границе зерен) в зависимости от координаты z ; (б) Среднее стандартное отклонение атомов границы зерен для трех различных пороговых значений смещения атомов

Полученная оценка сравнима со значением, полученным для переохлажденного жидкого лития (Рисунок 8а). Линейная экстраполяция результатов MLIP дает значение $D_{\text{жидк.}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 300 K).

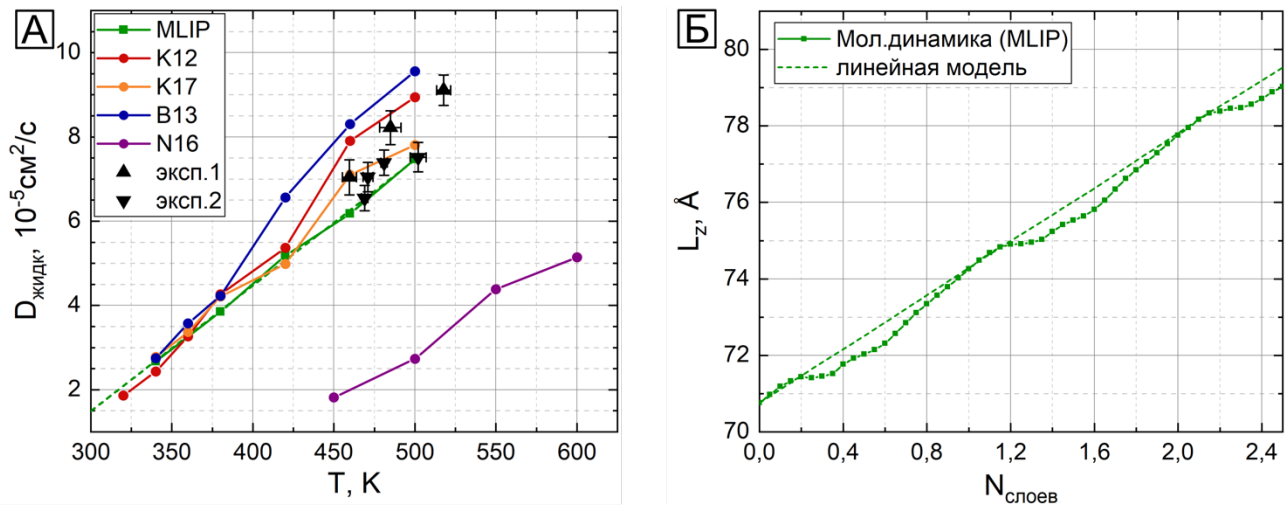


Рисунок 8.(а) Коэффициент самодиффузии лития в жидкой фазе. (б) Изменение длины ячейки моделирования в результате внедрения атомов в области границ зерен. Пунктирная линия обозначает линейную модель, основанную на равновесном атомном объеме

Кроме того, было смоделировано поведение системы при последовательном добавлении атомов Li в границу зерен и показано, что в ходе каждой последующей итерации вновь введенные атомы свободно перераспределяются по границе зерен (Рисунок 8б). Отклонение длины ячейки от эталонной пунктирной линии на рисунке 8б 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 результате нескольких итераций происходит образование нового кристаллического слоя, что согласуется с экспериментальными наблюдениями роста кристаллитов за счет осаждения атомов на межзеренной границе.

Далее продемонстрированы результаты моделирования зернограницной диффузии Li и Na под воздействием внешней силы, что соответствует поведению металлической поликристаллической системы в условиях приложенного напряжения. Приложенная сила создает поток атомов вдоль границы зерна, который линейно зависит от градиента внешней силы, а температурная

зависимость потока подчиняется закону Аррениуса для обоих металлов в рассматриваемом диапазоне температур (Рисунок 9). Значения энергии активации Li и Na близки друг к 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. Таким образом показано, что транспортные свойства границ зерен для обоих металлов достаточно схожи. Помимо этого, были рассчитаны значения потока точечных дефектов в объеме Li и Na, значения которых вместе с остальными параметрами массопереноса представлены в таблице 4.

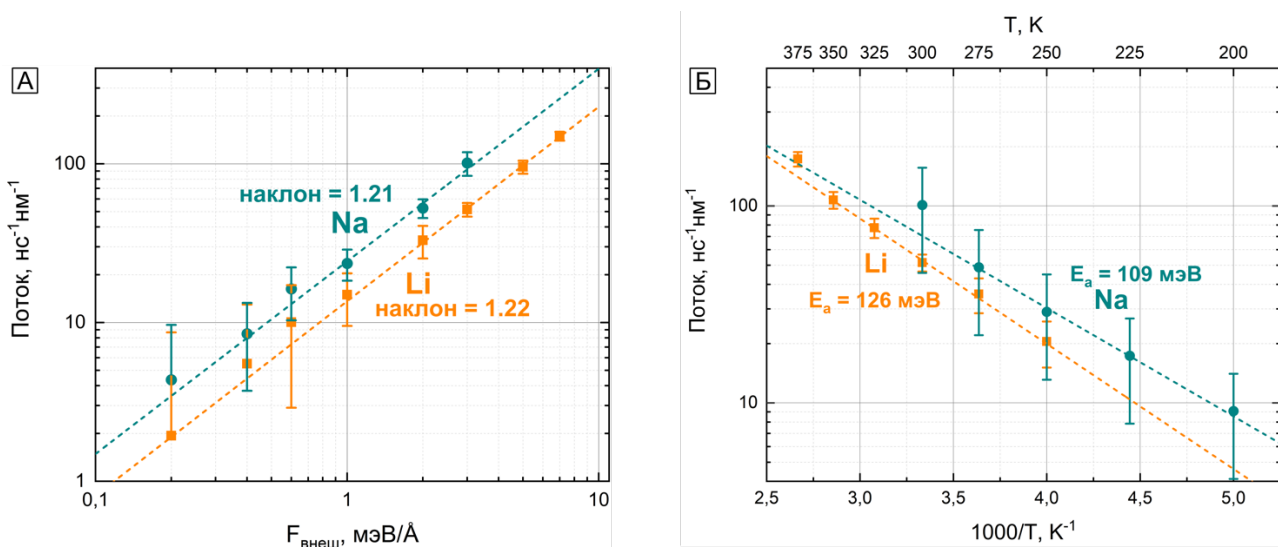


Рисунок 9. а) Логарифмический график зависимости потока вдоль межзеренной границы от амплитуды приложенной внешней силы $F_{\text{внеш}}$ при 300 К. б) Температурная зависимость потока вдоль межзеренной границы для $F_{\text{внеш}} = 3 \text{ мэВ}/\text{\AA}$ в координатах Аррениуса

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 (Таблица 4). Это указывает на преобладание вакансионного механизма диффузии в натрии. Для лития значения потоков вакансий и междоузельных атомов близки по величине, что согласуется с малой разницей в энергиях образования дефектов, а преобладающим путем диффузии является поток по межзеренным границам.

Таблица 4 Параметры массопереноса точечных дефектов, полученные методом МД-моделирования при 300 К

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

В следующем разделе изучены транспортные свойства границы Li – SEI при переносе ионов лития вдоль этой границы. В качестве модельной системы была выбрана граница лития с оксидом лития, так как оксид лития является наиболее термодинамически устойчивым потенциальным компонентом SEI в контакте с металлическим литием. Моделирование было выполнено методом DFT. Сначала были рассчитаны термодинамические свойства точечных дефектов в оксиде лития, а также на основе теории переходного состояния и расчета фононных спектров рассчитаны коэффициенты диффузии точечных дефектов, и показана согласованность результатов расчетов с экспериментальными значениями. Далее была определена термодинамическая стабильность различных терминирований поверхности оксида лития, и показано, что во всем интервале доступных значений химического потенциала наиболее стабильной является поверхность стехиометрического состава. На основе наиболее устойчивой поверхности была смоделирована граница между металлическим литием и оксидом лития. Продемонстрировано, что структура металлического лития вблизи границы раздела фаз представляет собой слой разупорядоченных атомов, сравнимый с высокоугловыми границами зерен в поликристаллическом Li.

Для границы была рассчитана энергия образования точечных дефектов в подрешетке лития в слое Li_2O с различным зарядом и показана их зависимость от удаленности от границы с Li. Уменьшение энергии составляет $\sim 0,5$ эВ в

ближайшем слое, что приводит к увеличению концентрации дефектов в этом слое на 11 порядков по сравнению с объемной. Влияние границы затрагивает только ближайшие слои на глубине $\sim 4 \text{ \AA}$ и полностью исчезает за пределами 3-х слоев.

Основными причинами изменения энергии образования точечных дефектов вблизи интерфейса являются структурные факторы, связанные с более оптимальной релаксацией оксида лития, граничащего с металлическим литием, а также влияние слоя пространственного заряда, возникающего в оксиде лития, на заряженные дефекты, и их электростатическое взаимодействие с металлом. На основании расчетов было показано, что электростатическое притяжение заряженных дефектов к металлической поверхности, возникающее из-за наведенного заряда в металле, является одним из факторов, снижающих энергию образования точечных дефектов вблизи границы.

Показано, что энергетический ландшафт дефектов на границе с металлом полностью изменяется, что способствует значительному увеличению концентрации точечных дефектов Li в оксиде вблизи поверхности и повышению ионной проводимости вдоль межфазной границы. Расчет потока атомов по интерфейсу Li-Li₂O $J_{\text{инт.}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$, что близко к потоку атомов лития по границам зерен $J_{\text{ГЗ}}(\text{Li}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ нс}^{-1} \text{ нм}^{-1}$. То есть транспортные свойства интерфейса Li-Li₂O сопоставимы с транспортными свойствами границы зерен в металле.

Оценка потоков показывает, что существенная доля осаждаемого лития может переноситься в латеральном направлении, обеспечивая предложенный нами механизм, а транспортные свойства данного интерфейса достаточно высоки, чтобы объяснить диффузию к границам зерен и формирование вискерообразования при электроосаждении движением атомов лития вдоль поверхности в приграничных слоях SEI.

В главе **Заключение** представлены основные итоги выполненного исследования, результаты и выводы по проделанной работе, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Заключение

Таким образом, мы продемонстрировали, что механизм электроосаждения лития заключается в осаждении лития под пассивирующий слой, движении вдоль интерфейса Li-SEI к границам кристаллитов и диффузии 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 неустойчивости.

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 вискерообразования.

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: $E_{\text{вак.}}(\text{Li}) = 0,494 \text{ эВ}$, $E_{\text{м/у.ат.}}(\text{Li}) = 0,574 \text{ эВ}$, $E_{\text{вак.}}(\text{Na}) = 0,351 \text{ эВ}$, $E_{\text{м/у.ат.}}(\text{Na}) =$

0,517 эВ. Показаны особенности транспорта точечных дефектов в рассматриваемых металлах и температурная зависимость коэффициента диффузии этих дефектов. Выявлена аномальная температурная зависимость коэффициента диффузии междоузельных 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 ($D = 2,6-3,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$). В результате моделирования границ зерен электрода в условиях электроосаждения выявлено, что значение потока атомов по межзеренным границам Li ($J_{\text{ГЗ}} = 3,1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}\text{мм}^2$) превосходит значения потоков точечных дефектов в объеме Li ($J_{\text{м/у.ат.}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}\text{мм}^2$, $J_{\text{вак.}} = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}\text{мм}^2$). 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 ($J_{\text{м/у.ат.}} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}\text{мм}^2$) 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 вискеро́в. 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 использованной литературы

1. Azza H., Selhaoui N., Iddaoudi A., Bouirden L. Thermodynamic Reassessment of the Gallium–Lithium Phase Diagram // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2017. vol. 38, № 5. pp. 788–795.
2. Belashchenko D.K. Impact compression of alkali metals: Computer-aided simulation // *High Temp.* 2013. vol. 51, № 5. pp. 626–639.
3. Nichol A., Ackland G.J. Property trends in simple metals: An empirical potential approach // *Phys. Rev. B.* 2016. vol. 93, № 18. pp. 184101.
4. 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. pp. 035005.
5. Ko W.-S., Jeon J.B. Interatomic potential that describes martensitic phase transformations in pure lithium // *Comput. Mater. Sci.* 2017. vol. 129. pp. 202–210.
6. 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. pp. 025002.
7. 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. pp. 123–127.
8. Feder R. Equilibrium Defect Concentration in Crystalline Lithium // *Phys. Rev. B.* 1969. vol. 2, № 4. pp. 828–834.
9. Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells Light Metals Handbook.* 1998. pp. 67–92.
10. 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. pp. 109953.
11. 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. pp. 020101.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации 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 и отрасли наук:

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. – pp. 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, – pp. 117988. 1,19 п.л. Вклад автора 40%. EDN: MDJOBV. 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, – pp. 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, – pp. 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. – pp. 2845-2851. 0,73 п.л. Вклад автора 40%. EDN: NQBQWZ Импакт-фактор 2.9 (JIF)