Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовтельский университет)

На правах рукописи

Чекушкин Пётр Михайлович

# Термодинамические и кинетические аспекты электрохимической интеркаляции ионов в катодные материалы

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Кисленко Сергей Александрович

## Оглавление

Введение 4	ŀ
Глава 1. Литературный обзор13	;
1.1 Электрохимическая интеркаляция, как фундаментальный процесс	
функционирования аккумуляторов13	;
1.2 Основные катодные материалы15	;
1.2.1 Слоистые оксиды 15	;
1.2.2 Шпинели типа LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 18	3
1.2.3 Пост-литий-ионные катодные материалы 20	)
1.3 Влияние растворителя на интеркаляцию23	;
1.3.1 Классические карбонатные электролиты 23	;
1.3.2 Катодно-электролитный слой24	ł
1.3.3 Водные электролиты и их преимущества	;
1.4 Влияние типа иона на интеркаляцию 26	5
1.5 Метод молекулярной динамики	5
1.6 Теория функционала электронной плотности 29	)
1.7 Барьер интеркаляции ионов через межфазную границу электрод/электролит по результатам моделирования	L
1.8 Катодно-электролитный слой, обогащенный LiF, и его транспортные свойства	<u>)</u>
1.9 Моделирование интеркаляции ионов в аналоги берлинской лазури 34	ł
Глава 2. Перенос иона лития через границу раздела LiCoO <sub>2</sub> /вода и	
LiCoO2/пропиленкарбонат	5
2.1. Модель поверхности. Силовые поля	7
2.2 Алгоритм расчета потенциала средней силы	;
2.3 Структура растворителя на поверхности катода 44	ł
2.4 Влияние растворителя на профиль свободной энергии реакции	5
$25$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	, 2
2.5 Экспериментальные барьеры интеркаляции L1	, ,
	,
і лава 5. гранспорт ионов лития на границе раздела $Li_x$ VIII <sub>2</sub> O4/LIF 53 2.1 Пистелен – DET исследе Манелен 1	,
3.1 Протокол DF1 расчетов. Модель межфазной границы	)
3.2 Модель двойного электрического слоя 58	5

3.3 Миграционные барьеры на границе раздела	61
3.4 Скачек потенциала на межфазной границе	65
3.5 Структура двойного электрического слоя	70
3.6. Ограничения расчетов. Обобщение на случай различных катодных материалов.	75
3.7 Выводы к главе 3	78
Глава 4. Интеркаляция ионов в гексацианоферраты железа и меди	80
4.1 Атомные структуры моделируемых систем	80
4.2 Протокол DFT расчетов	81
4.3 Метод расчета потенциала интеркаляции	82
4.4 Расчетные значения потенциалов интеркаляции	84
4.5 Выводы к главе 4	90
Заключение	92
Перечень сокращений и обозначений	94
Список литературы	95

#### Введение

Диссертация посвящена теоретическому исследованию реакции интеркаляции катионов различной природы в различные катодные материалы с помощью методов классической молекулярной динамики (МД) и теории функционала электронной плотности (DFT).

Актуальность работы, определяется тем, что явление обратимой электрохимический интеркаляции положено в основу работы металл-ионных аккумуляторов [1] – наиболее востребованных химических источников тока на сегодняшний день. Знание энергетического профиля процессе переноса иона через межфазную границу электрод/электролит в процессе интеркаляции ионов в катодные материалы важно для разработки металл-ионных аккумуляторов с повышенной скоростью заряда-разряда. Построение детальной молекулярной картины процесса осложняется образованием на поверхности катода катодно-электролитного слоя (КЭС), структура которого зависит от состава электролита [2–6], материала катода [7] и условий циклирования [5,8,9], а толщина варьируется в широком диапазоне от 1 до 20 нм [3,10,11]. Тем не менее, электрохимическую интеркаляцию ионов в катодный материал в общем случае можно разделить на 4 стадии:

- Перенос иона из объема электролита к межфазной границе КЭС/электролит, сопровождающийся частичной десольватацией иона при адсорбции на поверхности КЭС;
- Перенос адсорбированного иона внутрь КЭС;
- Транспорт иона через КЭС до адсорбированного состояния на поверхности катодного материала;
- Внедрение иона из адсорбированного состояния внутрь решетки катодного материала.

Однако до сих пор нет полной ясности, какая из этих стадий является лимитирующей.

Стадия десольватации ионов лития. Экспериментальные значения энергетического барьера интеркаляции в катодные материалы LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> в системах с карбонатными электролитами составляет 0.5-0.6 эВ [12–14]. Активационный барьер существенно снижается до 0.2-0.3 эВ при переходе к водным электролитам [15,16]. Существенная зависимость барьера от растворителя и слабое влияние материала катода позволяет предположить, что десольватация является лимитирующей стадией. Однако, достоверно установить ЭТО экспериментально с помощью импедансной спектроскопии затруднительно. Решение данной задачи возможно с помощью атомистического моделирования. Однако, большинство работ посвящено моделированию интеркаляции на поверхности различных анодных материалов (графит [17,18], литий [19], кремний [20]). Интеркаляция ионов лития в катодные материалы из карбонатных и водных электролитов ранее не моделировалась.

Стадия переноса иона лития на границе фаз катод/КЭС. Влияние КЭС на термодинамику межфазного переноса кинетику И заряда изучено недостаточно [1]. Согласно современным представлениям, КЭС имеет двухслойную структуру [1,21]: внутренний слой, граничащий с катодным материалом, имеет мозаичную структуру и состоит их неорганических нанокристаллических компонентов; внешний слой состоит из органических продуктов окисления электролита. Среди неорганических компонентов КЭС обнаруживают Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiF, Li<sub>2</sub>O, LiOH [21,22]. Катодный электролитный слой, обогащенный компонентой LiF, представляет большой интерес для разработки Li-ионных аккумуляторов улучшенной с циклической стабильностью [23,24]. Это связано с высокой катодной и анодной стабильностью (0-6.4 В относительно Li/Li<sup>+</sup> [25]), а также большой шириной запрещенной зоны LiF (>10 эВ [26,27]), что позволяет эффективно

блокировать перенос электронов через КЭС и ингибировать электрохимическое разложение электролита. В этой связи, исследование ионного транспорта через слой LiF является актуальным. Ранее с помощью метода DFT подробно исследована химия дефектов и механизм объемной диффузии Li<sup>+</sup> в LiF, установлены миграционные барьеры диффузии [28–30]. Однако, особенности транспорта ионов на границе фаз катод/LiF не изучались.

Проблема интеркаляции ионов Mg<sup>2+</sup> в аналоги берлинской лазури. Перспективным направлением являются пост-литий-ионные технологии с использованием двухзарядных ионов магния в силу высокой теоретической ёмкости магниевого анода (~3800 мА·ч/см<sup>3</sup>) [31] и распространенностью Мд в земной коре. Особый интерес представляют водные электролиты, исключающие риски возгорания и удешевляющие аккумулятор [32]. Однако магниевых систем требует разработки новых катодных реализация материалов, способных обеспечить обратимую интеркаляцию Mg<sup>2+</sup>. В качестве таких материалов рассматриваются металл-органические каркасные структуры типа аналогов берлинской лазури (АБЛ) (A<sub>x</sub>B[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub>·nH<sub>2</sub>O), демонстрирующие уникальное сочетание доступности синтеза, высокой ионной проводимости и стабильности в водных средах [33]. Однако результаты экспериментальных исследований интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в подобные структуры противоречивы.

В работах [16,34] заявляется об электрохимической интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в никельсодержащие гексацианоферраты из водных растворов, однако отсутствуют прямые доказательства в виде элементного анализа или структурных характеристик интеркалатов. При использовании органических электролитов не наблюдается обратимой интеркаляции ионов Mg<sup>2+</sup> в гексацианоферраты никеля и железа [16,35]. В работе [36] для Fe-, Cu- и Niсодержащих АБЛ в водных растворах магниевых солей зафиксирован характерный электрохимический отклик, традиционно ассоциируемый с интеркаляцией Mg<sup>2+</sup>. Однако энергодисперсионная рентгеновская

спектроскопия не обнаруживает присутствия магния в объёме материала, что позволило выдвинуть альтернативную гипотезу - наблюдаемая интеркаляция соответствуют внедрению протонов, образующихся вследствие диссоциации воды. Возможность наличия термодинамических ограничений на интеркаляцию Mg<sup>2+</sup> в АБЛ из водных электролитов может быть проверена методом DFT путем расчета потенциала интеркаляции. Однако, ранее это не было сделано.

Целью данной работы является установление количественных взаимосвязей между природой растворителя, атомарной структурой катода и энергетико-кинетическими параметрами интеркаляции катионов. Для её достижения решались следующие задачи:

- Расчет энергетического профиля реакции интеркаляции иона Li<sup>+</sup> из воды и пропиленкарбоната в решетку катодного материала LiCoO<sub>2</sub>;
- 2. Расчет миграционных барьеров на границе фаз LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF;
- Расчет профиля электрического потенциала и распределений заряженных дефектов на границе фаз LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF, установление взаимосвязи с гетерогенным транспорт ионов Li<sup>+</sup>;
- 4. Расчет потенциалов интеркаляции катионов K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup> в гидратированные гексацианоферраты железа и меди.

#### Научная новизна:

 Получен профиль свободной энергии реакции интеркаляции иона Li<sup>+</sup> из водного и пропиленкарбонатного раствора в кристаллическую решетку катода LiCoO<sub>2</sub>. Энергетический барьер, связанный с частичной десольватацией иона при адсорбции на поверхности катода, составляют 0.25 эВ и 0.45 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно. Барьер встраиванию иона в решетку – 0.2 эВ и 0.1 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно.

- Установлены миграционные барьеры при транспорте Li<sup>+</sup> через межфазную границу LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001)/LiF(001) по вакансионному механизму. Показано, что при приближении к поверхности катода барьеры в фазе LiF не превышают объемные значения.
- 3. Получены распределения концентраций доминирующих заряженных дефектов на границе фаз  $Li_xMn_2O_4/LiF$ при варьируемом стехиометрическом параметре x от 0 до 1. Показана низкая концентрация литиевых вакансий в фазе LiF вблизи поверхности катода, замедленный транспорт Li<sup>+</sup> через указывающая на катодноэлектролитный слой LiF.
- 4. Найдены наиболее стабильные положения катионов K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup> в дефектном гидрированном гексацианоферрате меди. Mg<sup>2+</sup> занимает центр вакансии комплекса Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sup>+</sup> располагается в центре грани малого куба, итеркалированный протон образует ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на месте одной из свободных молекул воды.
- 5. Дано объяснение невозможности интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в АБЛ из водных электролитов. Потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в гексацианоферрат железа меньше катодного предела стабильности воды. Потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в гексацианоферрат меди лежит в области стабильности воды, однако имеет более отрицательное значение по сравнению с протоном, что указывает на преимущественную интеркаляцию протонов из водных Mg-содержащих растворов.

#### Теоретическая и практическая значимость:

Во второй граве показано, что структура и величина энергетического барьера интеркаляции зависит от природы растворителя. Этот результат расширяет представление 0 влиянии электролита на процесс электрохимической интеркаляции, и может быть использован для более точно И направленно подбора компонентного состава электролита для аккумуляторов.

Во третьей главе показано, что наличие границ зерен и структурных дефектов в КЭС критически важно для обеспечения быстрой интеркаляции на границе раздела КЭС/катодный материал. Этот вывод создает теоретическую основу для направленного дизайна КЭС не только с целью предотвращения переноса электронов через ТЭС/КЭС и ингибирования электрохимического разложения электролита, но и с целью улучшения скорости зарядка-разряда аккумуляторов.

В четвертой главе показано, что интеркаляция ионов Mg<sup>2+</sup> из водных растворов в гидратированный гексацианоферрат железа неосуществима, а в случае гидратированного гексацианоферрата меди доминирующим процессом является интеркаляция протонов, что согласуется с выводами работы [36]. Этот результат позволяет объяснить экспериментальные наблюдения и внести ясность в дискуссионный вопрос электрохимической интеркаляции ионов Mg<sup>2+</sup> в АБЛ.

В целом, результаты моделирования расширяют существующие представления о гетерогенном переносе заряда в сложных электрохимических системах, и могут быть использованы для построения феноменологических теорий и интерпретации различных экспериментов.

#### Методология и методы исследования:

В работе использовались такие методы атомистического моделирования, как классический метод молекулярной динамики и метод теории функционала электронной плотности.

Для нахождения энергетических барьеров интеркаляции ионов Li<sup>+</sup> из воды и пропиленкарбоната в LiCoO<sub>2</sub> рассчитывался потенциал средней силы (ПСС) с нахождением оптимальной траектории интеркаляции с помощью МД.

Для расчета энергетических барьеров вакансионных перескоков иона Li<sup>+</sup> на границе раздела фаз LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF использовался метод упругих лент в комбинации с DFT. Для нахождения работ выхода и скачка потенциала на этой

же межфазной границе использовался метод DFT. Для исследования распределения потенциала и концентраций заряженных дефектов использовалась модель Пуассона-Ферми-Дирака.

Для расчета потенциалов интеркаляции ионов в АБЛ использовались DFT расчеты.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- Энергетический профиль реакции интеркаляции Li<sup>+</sup> из электролита в катод LiCoO<sub>2</sub> через поверхность (012) имеет два барьера: первый барьер связан с частичной десольватацией иона при адсорбции на поверхности катода, второй – с встраиванием иона в междоузлие решетки катода. Десольватационный барьер составляет 0.25 эВ и 0.45 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно.
- При переносе иона Li<sup>+</sup> из модельного катодно-электролитного слоя LiF в катод LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по вакансионному механизму не наблюдается аномальных миграционных барьеров на границе раздела фаз, способных замедлить процесс интеркаляции.
- 3. Возникновение положительного скачка электрического потенциала между LiF и катодом LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к формированию области пространственного заряда с низкой концентрацией литиевых вакансий в фазе LiF вблизи поверхности катода, что замедляет транспорт лития через катодно-электролитный слой.
- 4. Невозможность интеркаляции ионов Mg<sup>2+</sup> в гексацианоферрат железа из водных растворов объясняется более отрицательным потенциалом интеркаляции магния по сравнению с катодным потенциалом разложения воды. Преимущественная интеркаляция протонов в гексацианоферрат меди из водных Mg-содержащих растворов связана с более положительным потенциалом интеркаляции H<sup>+</sup> по сравнению с Mg<sup>2+</sup>.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием хорошо апробированных методов атомистического моделирования, таких как метод МД и DFT, а также согласием ряда рассчитанных характеристик с литературными данными. Расчетные барьеры десольватации иона Li<sup>+</sup> из воды и пропиленкарбонате согласуются с экспериментом. Миграционные барьеры ионов Li<sup>+</sup> в объеме LiF, работа выхода и ширина запрещенной зоны для LiF и LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> согласуются с результатами расчетов других авторов. Выводы о невозможности интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в АБЛ из водных электролитов на основе термодинамических расчетов интеркалатов согласуется с экспериментальными измерениями Никитиной и соавторов [36].

#### Апробация

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 62-я всероссийская научная конференция МФТИ, конференция «Ломоносов-2020», XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Школа-конференция для молодых ученых 2023: "Мобильные накопители энергии", 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, конференция с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту» - 2024.

Результаты работы отмечены на конкурсе научных работ 62-й научной конференции МФТИ – 1 место.

#### Личный вклад автора

Постановка задач и интерпретация полученных результатов выполнена совместно с научным руководителем к.ф-м.н. Кисленко С.А. и к.ф.-м.н. Никитиной В.А. Экспериментальные значения активационных барьеров интеркаляции ионов лития из карбонатных электролитов в LiCoO<sub>2</sub> получены И.С. Меренковым и В.А. Никитиной. Все остальные представленные в диссертации оригинальные результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии.

### Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 печатных изданиях, входящих в собственный перечень журналов МФТИ и имеющих категорию К1:

- Chekushkin P.M., Merenkov I.S., Smirnov V.S., Kislenko S.A., Nikitina V.A., The physical origin of the activation barrier in Li-ion intercalation processes: the overestimated role of desolvation // Electrochimica Acta. 2021. V. 372. P. 137843.
- Chekushkin P.M., Nikitina V.A., Kislenko S.A. Modeling of lithium ion transport at the LixMn2O4/LiF interface // Solid State Ionics. 2025. V. 420. P. 116766.
- 3. Чекушкин П.М., Кисленко В.А., Кисленко С.А. DFT-моделирование интеркаляции ионов в гексацианоферраты железа и меди // Теплофизика высоких температур. 2025. Т.63. №3.

### Глава 1. Литературный обзор

## 1.1 Электрохимическая интеркаляция, как фундаментальный процесс функционирования аккумуляторов

Электрохимическая интеркаляция представляет собой процесс обратимого внедрения (интеркаляции) ионов или молекул в кристаллическую решетку твердого тела без существенного изменения его структуры. Этот процесс является основополагающим для работы большинства современных перезаряжаемых аккумуляторов, включая литий-ионные, натрий-ионные и другие типы электрохимических систем хранения энергии. Интеркаляция обеспечивает возможность многократного обратимого преобразования электрической энергии в химическую и обратно, что делает аккумуляторы ключевым элементом современных систем хранения энергии [37,38].

История изучения электрохимической интеркаляции началась в 1970-х годах, когда была продемонстрирована возможность создания перезаряжаемых источников тока на основе интеркаляции лития в дисульфид титана. Дальнейшие исследования привели к развитию современных литий-ионных аккумуляторов, которые сегодня используются повсеместно — от портативной электроники до электромобилей и стационарных накопителей энергии [37,39]. Значимость этого процесса подтверждается присуждением Нобелевской премии по химии в 2019 году за разработку литий-ионных аккумуляторов.

С фундаментальной точки зрения, электрохимическая интеркаляция – это сложный многостадийный процесс, включающий перенос заряда на границе электрод/электролит, диффузию ионов в твердой фазе, структурные изменения и фазовые переходы в материале-носителе. Понимание этих процессов на молекулярном уровне является ключевым для разработки новых материалов с улучшенными характеристиками [40]. В последние годы значительный прогресс в этой области был достигнут благодаря развитию

современных экспериментальных методов и вычислительному моделированию [40,41].

Обычно электрохимическая интеркаляция рассматривается как процесс нескольких последовательных стадий. Во-первых, ионы (например, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) должны мигрировать через электролит к поверхности электрода. Затем происходит перенос заряда на границе электрод/электролит, сопровождающийся десольватацией ионов. После этого ионы диффундируют материала-хозяина, занимая определенные В структуру позиции В кристаллической решетке [39,40]. Параллельно с ЭТИМ происходит компенсация заряда внедренных ионов за счет изменения валентного состояния атомов в структуре материала-хозяина, что обычно происходит путем восстановления переходных металлов при катодной интеркаляции или окисление при анодной [37,41].

В зависимости от типа материала-хозяина и внедряемых ионов, интеркаляция может протекать по различным механизмам. Для графита и других слоистых материалов характерна стадийная интеркаляция, при которой формируются упорядоченные структуры с определенной степенью заполнения [37]. Этот процесс можно представить следующей реакцией:

$$xLi^{+} + xe^{-} + C_6 \leftrightarrow Li_xC_6 \ (0 \le x \le 1) \ (1)$$

Для оксидов переходных металлов интеркаляция может сопровождаться более сложными структурными изменениями, включая изменение координационного окружения ионов металла, фазовые переходы и локальные деформации решетки [37]. Например, для слоистых оксидов типа LiCoO<sub>2</sub> процесс описывается реакцией:

$$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$$
 (2)

Термодинамика процесса интеркаляции определяется изменением свободной энергии Гиббса при внедрении ионов в структуру материала.

Потенциал интеркаляции/деинтеркаляции определяется природой материалахозяина, типом внедряемых ионов и степенью заполнения.

Кинетика процесса интеркаляции зависит от нескольких факторов, включая коэффициент диффузии ионов в твердой фазе, сопротивление переноса заряда на границе электрод/электролит и особенности транспорта ионов в электролите [37,40]. Экспериментальные исследования показывают, что коэффициенты диффузии лития в графите составляют примерно 10<sup>-8</sup>-10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с, а в оксидах переходных металлов — 10<sup>-9</sup>-10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/с, что значительно ниже, чем в жидких электролитах (10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с) [40].

Очень важным аспектом является формирование поверхностных пленок на границе электрод/электролит, особенно твердоэлектролитного слоя (ТЭС) на анодах и катодно-электролитного слоя (КЭС) на катодах [42]. Эти пленки могут как препятствовать процессу интеркаляции, увеличивая сопротивление переносу заряда, так и способствовать ему, предотвращая дальнейшее разложение электролита и стабилизируя поверхность электрода. Понимание механизмов формирования и свойств этих пленок является одним из ключевых аспектов для разработки электродных материалов с улучшенными характеристиками.

#### 1.2 Основные катодные материалы

#### 1.2.1 Слоистые оксиды

#### 1.2.1.1 Кобальтит лития LiCoO<sub>2</sub>

Кобальтит лития (LiCoO<sub>2</sub>) является фундаментальным катодным материалом, который лег в основу первых коммерческих литий-ионных аккумуляторов после его открытия группой Гуденафа в 1980 году [43,44]. Это стало отправной точкой для развития целого класса катодных материалов - слоистых оксидов [45]. LiCoO<sub>2</sub> обладает слоистой структурой типа α-NaFeO<sub>2</sub> (пространственная группа R-3m), в которой атомы кобальта и лития занимают

октаэдрические позиции в чередующихся слоях между плотноупакованными слоями кислорода. Такое расположение обеспечивает двумерные каналы для диффузии ионов лития, что определяет хорошие электрохимические характеристики материала.

Несмотря на успешное применение в портативной электронике, LiCoO<sub>2</sub> имеет ряд существенных недостатков. Его практическая удельная емкость ограничена примерно 140 мАч/г, что составляет лишь половину от теоретической емкости (274 мАч/г) [46]. Это обусловлено структурной нестабильностью при сильном делитировании, когда степень извлечения лития превышает 0,5. При высоких степенях делитирования происходят необратимые фазовые переходы, сопровождающиеся значительными изменениями параметров решетки и выделением кислорода, что негативно влияет на безопасность и долговечность аккумуляторов [45].

Кроме того, высокая стоимость и токсичность кобальта, а также его ограниченные природные запасы стимулировали поиск альтернативных катодных материалов. Термодинамика интеркаляции лития в LiCoO<sub>2</sub> связана с окислительно-восстановительными реакциями с участием кобальта (Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>). Кинетика транспорта ионов лития в структуре материала, в свою очередь, зависит от энергетических барьеров диффузии и взаимодействия между ионами лития и кристаллической матрицей кобальтита [47].

#### 1.2.1.2 Модификации кобальтита лития

Для преодоления ограничений LiCoO<sub>2</sub> были разработаны различные стратегии модификации и новые типы слоистых оксидов. Одним из наиболее перспективных направлений является частичное замещение кобальта никелем, марганцем и/или алюминием, что привело к созданию материалов типа NMC (LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>) [48] и NCA (LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>) [49].

Никель-обогащенные слоистые оксиды представляют новое поколение катодных материалов благодаря их высоким удельной емкости, плотности энергии, рабочему напряжению и более низкой стоимости по сравнению с LiCoO<sub>2</sub> [50]. Замещение кобальта марганцем, алюминием и другими элементами помогает компенсировать потерю емкости и структурную деградацию, которые характерны для материалов с высоким содержанием никеля. Однако никель-содержащие материалы имеют свои проблемы, включая термическую нестабильность, склонность к образованию поверхностных примесей (NiO) и способность реагировать с компонентами электролита [51].

NCA - катоды стали коммерчески привлекательными благодаря более низкой стоимости и экологичности по сравнению с LiCoO<sub>2</sub> [51]. Для характеристик NCA достижения оптимальных критически важно контролировать такие свойства, как микроструктура, морфология и размер частиц, что напрямую влияет на термодинамику и кинетику интеркаляции лития [51]. Разработка методов синтеза NCA направлена на получение материалов с однородным распределением элементов, минимальным количеством примесей и оптимальной морфологией частиц для улучшения циклической стабильности.

Особый интерес представляют слоистые оксиды, обогащенные литием (например, обогащенный литием NMC). Эти материалы могут обеспечивать почти вдвое большую емкость (около 280 мАч/г) по сравнению с LiCoO<sub>2</sub> [45]. Значительный прирост емкости связан с участием кислорода в окислительновосстановительных процессах, что открывает новые перспективы для повышения плотности энергии литий-ионных батарей [45]. Однако такие материалы сталкиваются с проблемами падения напряжения, миграции переходных металлов и ограниченной скорости заряда/разряда, которые необходимо решить для их коммерциализации.

Последние разработки включают создание монокристаллических NMCкатодов, которые демонстрируют лучшую структурную стабильность и циклическую производительность по сравнению с традиционными поликристаллическими катодами [52]. Монокристаллическая морфология позволяет избежать проблем, связанных с границами зерен, включая ускоренную деградацию и образование микротрещин при циклировании.

#### 1.2.2 Шпинели типа LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 1.2.2.1 Шпинель LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Шпинельные структуры представляют собой еще один важный класс катодных материалов для литий-ионных батарей. Стехиометрические шпинельные электроды  $LiM_2O_4$  (где M = металлический катион) были открыты в 1980-х году группой Гуденафа в Оксфордском университете [53].  $LiMn_2O_4$  имеет кубическую структуру шпинели (пространственная группа Fd3m), где атомы кислорода образуют кубическую гранецентрированную упаковку, атомы марганца занимают октаэдрические позиции 16d, а атомы лития располагаются в тетраэдрических позициях 8а [54].

Такая структура обеспечивает трехмерные каналы для диффузии ионов лития, что является существенным преимуществом перед двумерными каналами в слоистых оксидах с точки зрения кинетики ионного транспорта [55]. Благодаря трехмерным каналам диффузии, шпинель LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обеспечивает лучшую скорость заряда-разряда, чем слоистые структуры, однако имеет более низкую удельную емкость (теоретически около 148 мАч/г) [56].

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> привлекателен благодаря более низкой стоимости марганца по сравнению с кобальтом и никелем, а также лучшей экологической безопасности и термической стабильности [57]. Однако материал сталкивается с проблемой быстрой деградации емкости, особенно при повышенных температурах, что связано с несколькими факторами: растворением марганца через диспропорционирование  $Mn^{3+}$  ( $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$ ), эффектом Яна-

Теллера при глубоком разряде, а также фазовыми переходами при циклировании [54,58].

Физико-химические свойства LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, включая параметр решетки, размер частиц и электрохимические характеристики, существенно зависят от условий синтеза, особенно от температуры [59]. Высокотемпературный синтез (>800°C) обычно приводит к формированию стехиометрического LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с хорошей кристалличностью, но крупными частицами, тогда как низкотемпературные методы дают более мелкие частицы, но часто с дефектами и отклонениями от стехиометрии [57,59].

#### 1.2.2.2 Модификации и похожие материалы

Для преодоления недостатков стандартного LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> существуют различные стратегии модификации. Высокое предельное напряжение (>4.3 В) может увеличить удельную емкость, но это приводит к ускоренной деградации из-за усиления растворения марганца, структурной нестабильности и побочным реакциям на границе электрод-электролит [54]. Для повышения стабильности при высоких напряжениях применяются различные подходы, включая поверхностные покрытия, допирование и модификацию электролита.

Допирование LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> различными элементами (Al, Mg, Cr, Ni, и др.) является эффективным способом стабилизации структуры и уменьшения степени растворения марганца [57]. Например, замещение части марганца никелем приводит к формированию высоковольтной шпинели LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, которая имеет рабочее напряжение около 4.7 В относительно Li/Li<sup>+</sup> и демонстрирует лучшую стабильность благодаря отсутствию Mn<sup>3+</sup> [57].

Эволюция шпинельных структур привела к разработке частично разупорядоченных систем типа Li<sub>2</sub>MnNiO<sub>4</sub> [58]. При температурах синтеза около 400°C шпинельная и слоистая (LiMO<sub>2</sub>) структуры конкурируют, что

используется для создания высокоемких композитных катодов с контролируемой степенью разупорядоченности [58].

Другие модификации включают создание композитов с углеродными материалами для улучшения электронной проводимости, а также покрытие поверхности защитными слоями (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, AlF<sub>3</sub>, и др.) для предотвращения нежелательных реакций с электролитом [54,57]. Эти модификации значительно влияют как на термодинамику, так и на кинетику процессов интеркаляции/деинтеркаляции [54].

Важно отметить, что LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> также нашел применение в системах электрохимического извлечения лития благодаря высокой селективности к ионам Li<sup>+</sup> и стабильности по сравнению с другими катодами литиевых батарей [55]. Это демонстрирует потенциал материала не только в энергетике, но и в технологиях переработки ресурсов.

#### 1.2.3 Пост-литий-ионные катодные материалы

#### 1.2.3.1 Металл-органические каркасы

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой класс пористых материалов с потенциалом применения в качестве катодов для металл-ионных батарей [60]. МОК состоят из металлических узлов, соединенных органическими лигандами, что создает кристаллическую структуру с регулируемым размером пор, большой площадью поверхности и разнообразной функциональностью.

Уникальные свойства МОК включают структурную гибкость, возможность точной настройки как металлических центров, так и органических лигандов, а также потенциально высокую емкость благодаря участию обоих компонентов в редокс-процессах.

Однако МОК сталкиваются с проблемами низкой электронной проводимости, что ограничивает их практическое применение [60]. Для

преодоления этого недостатка разрабатываются такие производные, как карбонизированные МОК, которые сохраняют наноструктуру исходного материала, но обладают улучшенной электронной проводимостью благодаря образованию углеродной матрицы.

Термодинамика и кинетика интеркаляции ионов в МОК существенно отличаются от традиционных неорганических катодов из-за уникальной структуры и химии этих материалов [60]. Открытая каркасная структура позволяет интеркалировать не только Li<sup>+</sup>, но и более крупные ионы, такие как Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, что делает МОК перспективными для пост-литиевых систем.

#### 1.2.3.2 Аналоги берлинской лазури

Аналоги берлинской лазури (АБЛ) с общей формулой  $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ , где A – щелочной металл, M и M' – переходные металлы (например, Fe, Mn, Co, Ni, Cu), являются разновидностью МОК для постлитий-ионных систем [61]. АБЛ привлекают внимание благодаря доступности исходных компонентов, простому синтезу, пористой структуре и высокой теоретической емкости.

АБЛ обладают открытой каркасной структурой с трехмерными каналами, что обеспечивает эффективную интеркаляцию и деинтеркаляцию крупных щелочных ионов, таких как Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> [61].

Несмотря на значительный потенциал, практическое применение АБЛ сталкивается с проблемами, которые ограничивают их производительность [61]. Эти проблемы включают наличие структурных дефектов (вакансий [M'(CN)<sub>6</sub>]), присутствие координированной и кристаллизационной воды, которая может вызывать побочные реакции, а также ограниченную электронную проводимость [62].

Для преодоления этих ограничений разрабатываются различные стратегии улучшения, включая оптимизацию методов синтеза для

уменьшения количества дефектов и воды, создание композитов с электропроводящими материалами, а также химическую модификацию для повышения структурной стабильности [61]. Эти подходы позволяют улучшить как термодинамические, так и кинетические характеристики АБЛ.

Калий-ионные батареи представляют собой перспективную технологию для крупномасштабного накопления энергии благодаря обильным ресурсам и низкой стоимости калия. Среди различных катодных материалов АБЛ считаются одними из наиболее подходящих для таких аккумуляторов благодаря их относительно простому и экономичному синтезу и открытой трехмерной структуре, способствующей быстрой интеркаляции ионов K<sup>+</sup> без значительного расширения объема [63].

Одним из дискуссионных дискуссионных вопросов в области применения АБЛ в качестве катодных материалов является возможность обратимой интеркаляции ионов Mg<sup>2+</sup>. В научной литературе представлены противоречивые данные по этому вопросу.

исследованиях [16,34] сообщается успешной Например, в об интеркаляции магния в гексацианоферрат никеля из водного электролита, но элементный анализ, отсутствует подтверждающий наличие Mg В интеркалатах. При использовании органических электролитов Mg<sup>2+</sup> не интеркалирует в гексацианоферраты никеля и железа [16,35]. В более поздней работе [36] обнаружен электрохимический сигнал интеркаляции в Mgсодержащем водном электролите для гексацианоферратов железа, меди и никеля, но энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия не обнаружила магний в катодах. Предполагается, что это связано с внедрением протонов, возникающих при диссоциации воды. В недавнем исследовании [64] заявлена об успешная интеркаляция Мд в гексацианоферрат меди, подтвержденная рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, однако ЭТОТ метод относится к методам поверхностного анализа, и не позволяет надежно судить об интеркаляции магния в объем частиц. В работе [16] предполагается, что

сложность интеркаляции  $Mg^{2+}$  из органических электролитов может быть связана связана с кинетическими активационными барьерами на границе фаз, хотя причина может быть и термодинамической: если потенциал интеркаляции  $H^+$  выше потенциала интеркаляции  $Mg^{2+}$ , в катодный материал будут внедряться преимущественно протоны [65,66].

#### 1.3 Влияние растворителя на интеркаляцию

#### 1.3.1 Классические карбонатные электролиты

Карбонатные электролиты являются стандартом для коммерческих литий-ионных батарей благодаря хорошей электрохимической ИХ стабильности, высокой ионной проводимости и способности формировать стабильный защитный слой на поверхности электродов. Типичный электролит состоит из литиевой соли (чаще всего LiPF<sub>6</sub>) и смеси циклических карбонатов (этиленкарбонат, пропиленкарбонат) с высокой диэлектрической проницаемостью и линейных карбонатов (диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат) с низкой вязкостью [67]. Такая комбинация позволяет оптимизировать свойства электролита, включая растворимость соли, ионную проводимость, вязкость и температурный диапазон работы.

Термодинамика взаимодействия электролита с катодными материалами определяется окислительно-восстановительными потенциалами компонентов электролита и поверхностной энергией материала катода [68]. Кинетика транспорта ионов лития зависит от вязкости электролита, степени диссоциации соли, сольватационной структуры и взаимодействия на границе электрод-электролит [47].

Существенным ограничением карбонатных электролитов является их ограниченная электрохимическая стабильность при высоких потенциалах (более 4.3-4.5 В относительно Li/Li<sup>+</sup>), что может приводить к окислительному разложению растворителя на поверхности высоковольтных катодов, таких как

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> или NMC [68]. Это разложение не только потребляет электролит, но и может приводить к формированию нестабильного катодноэлектролитного интерфейса, что негативно влияет на производительность и долговечность аккумулятора.

#### 1.3.2 Катодно-электролитный слой

Катодно-электролитный слой (КЭС) играет критическую роль в стабильности и производительности литий-ионных батарей, особенно при использовании высоковольтных катодов. Термическое окно стабильности современных коммерческих карбонатных электролитов уже недостаточно для удовлетворения постоянно растущих требований к рабочему напряжению катодов высокой плотности энергии [68]. Поэтому критически важно сформировать прочный катодно-электролитный интерфейс для высоковольтных катодов, чтобы отделить электролиты от активных катодных материалов и тем самым подавить побочные реакции [68].

КЭС формируется в результате окислительного разложения компонентов электролита на поверхности катода при высоких потенциалах. Состав и свойства КЭС зависят от материала катода, состава электролита и условий циклирования [68]. Идеальный КЭС должен быть ионнопроводящим, но электронно-изолирующим, механически и химически стабильным, а также достаточно тонким, чтобы не создавать значительного сопротивления для транспорта ионов.

КЭС представляет собой многослойную структуру, состоящую из внутреннего неорганического слоя, формирующегося за счет разложения солей электролита (например, LiPF<sub>6</sub>) и содержит соединения типа LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>O [42]. Этот слой обеспечивает ионную проводимость и блокирует электронный перенос. Внешний органический слой имеет пористую структуру и включает полимерные продукты окисления растворителей (ЕС, DMC) и

органические добавки [42]. Общая толщина КЭС обычно варьируется от 1 до 5 нм, что значительно усложняет его анализ [69].

Формирование стабильного КЭС особенно важно для высоковольтных катодов, таких как NMC и LNMO (LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>), где рабочий потенциал превышает окно стабильности большинства карбонатных электролитов [68]. Для улучшения стабильности КЭС используются различные подходы, включая добавки в электролит (например, фторированные карбонаты, сульфоны), высоконцентрированные электролиты, ионные жидкости, а также функциональные поверхностные покрытия катодных материалов [68].

#### 1.3.3 Водные электролиты и их преимущества

Водные электролиты представляют интерес как альтернатива органическим электролитам как более безопасные, дешевые и экологичные. цинк-ионные батареи, Например, водные помимо безопасности И обладают значительным экологичности, потенциалом ДЛЯ крупномасштабного хранения энергии [70]. Однако быстрая деградация емкости, связанная с растворением активных катодных материалов, препятствует развитию этого типа аккумуляторов [70].

В случае натрий-ионных батарей, АБЛ показывают хорошую совместимость с водными электролитами благодаря их открытой каркасной структуре [61]. Однако применение водных электролитов ограничено узким электрохимическим окном стабильности воды и возможными побочными реакциями с электродными материалами, такими как восстановление воды на аноде и выделение кислорода на катоде.

Основные преимущества водных электролитов включают высокую безопасность (негорючесть и нетоксичность), низкую стоимость и экологичность, высокую ионную проводимость (обычно на 1-2 порядка выше, чем у органических электролитов), а также простоту производства и отсутствие необходимости сборки ячеек в сухих условиях [61,70].

Для расширения электрохимического окна водных электролитов и улучшения их совместимости с электродными материалами исследуются различные подходы, включая использование водных электролитов с высокой концентрацией соли, органическими добавками, а также локализованных высококонцентрированных водных электролитов [61,70]. Эти модификации могут значительно влиять как на термодинамику (через изменение расширение электрохимического окна стабильности), так и на кинетику (через влияние на сольватационную структуру и транспортные свойства) электрохимических процессов.

#### 1.4 Влияние типа иона на интеркаляцию

Природа интеркалируемого иона (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и др.) оказывает существенное термодинамику кинетику влияние на И процессов интеркаляции/деинтеркаляции в катодных материалах. Радиусы ионов увеличиваются в ряду Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> для однозарядных катионов. Это влияет на стерические факторы при диффузии и размещении в кристаллической решетке катодного материала [71]. Больший радиус иона обычно приводит к более медленной диффузии и может требовать более открытых структур Двухзарядные ионы (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) имеют более сильное материала. электростатическое взаимодействие с анионной решеткой, что приводит к более высоким энергетическим барьерам для диффузии и может вызывать значительные структурные изменения при интеркаляции/деинтеркаляции.

В водных электролитах ионы обычно гидратированы, и энергия дегидратации при входе в электродный материал может существенно влиять на кинетику интеркаляции [61,70]. Различные ионы имеют разную энергию гидратации, что влияет на механизм и скорость их интеркаляции.

#### 1.5 Метод молекулярной динамики

Классический метод молекулярной динамики основан на численном решении уравнений движения Ньютона для системы взаимодействующих частиц. Для системы из *N* частиц записывается следующая система уравнений:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r_i}}{dt^2} = \vec{F_i}, i = 1, 2, ... N$$
 (1.1)

где  $m_i$  – масса і-ой частицы,  $\vec{r_i}$  – ее радиус-вектор,  $\vec{F_i}$  – сила, действующая на частицу. Сила вычисляется как отрицательный градиент потенциальной энергии системы:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$
(1.2)

Потенциальная энергия системы в классическом методе МД представляется в виде суммы вкладов различных типов взаимодействий:

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{nonbonded}$$
(1.3)

где  $U_{bond}$  – энергия химических связей,  $U_{angle}$  – энергия валентных углов,  $U_{dihedral}$  – энергия торсионных углов,  $U_{nonbonded}$  – энергия невалентных взаимодействий.

Для численного решения уравнений движения в молекулярной динамике применяются различные алгоритмы, обеспечивающие достаточную точность и сохранение энергии системы на длительных временах моделирования. Наиболее распространены следующие алгоритмы:

1. Алгоритм Верле:

$$\vec{r_i}(t+\Delta t) = 2\vec{r_i}(t) - \vec{r_i}(t-\Delta t) + \frac{\vec{F_i}(t)}{m_i}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$
(1.4)

2. Скоростной алгоритм Верле:

$$\vec{r}_{l}(t + \Delta t) = \vec{r}_{l}(t) + \vec{v}_{l}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_{l}}{2m_{l}}\Delta t^{2}$$
(1.5)

$$\vec{v_i}(t + \Delta t) = \vec{v_i}(t) + \frac{\vec{F_i}(t) + \vec{F_i}(t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t$$
(1.6)

Скоростной алгоритм Верле особенно популярен благодаря способности сохранять энергию системы на продолжительных временах моделирования.

Ключевым компонентом метода МД является выбор потенциала взаимодействия между частицами системы. Для различных типов взаимодействий используются различные аппроксимирующие функции:

1. Энергия ковалентных связей обычно описывается гармоническим потенциалом:

$$U_{bond} = \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2 \tag{1.7}$$

 Энергия валентных углов также обычно описываются гармоническим потенциалом:

$$U_{angle} = \sum_{angles} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$
(1.8)

3. Энергия торсионных углов описывается периодическими функциями:

$$U_{dihedral} = \sum_{dihedral} k_{\phi} [1 + \cos(n\phi - \delta)]$$
(1.9)

4. Невалентные взаимодействия включают электростатические (кулоновские) и взаимодействия Ван-дер-Ваальса (часто в форме потенциала Леннарда-Джонса) взаимодействия:

$$U_{\text{nonbonded}} = \sum_{i < j} \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right]$$
(1.10)

Для моделирования систем в различных термодинамических условиях алгоритмы – термостаты используются специальные И баростаты, позволяющие контролировать температуру И давление системы соответственно. Наиболее распространенные методы включают в себя термостат Берендсена, термостат Нозе-Гувера, баростат Берендсена. Это позволяет моделировать системы в различных статистических ансамблях: микроканоническом (NVE), каноническом (NVT), изобарно-изотермическом (NPT) и других.

Для устранения поверхностных эффектов в моделировании конечных систем применяются периодические граничные условия (ПГУ). При этом моделируемая ячейка воспроизводится во всех направлениях, создавая бесконечную периодическую систему. Для эффективного учета дальнодействующих взаимодействий применяются, например, метод обрезания потенциала и метод Эвальда.

#### 1.6 Теория функционала электронной плотности

Теория функционала электронной плотности (DFT) – вычислительный квантово-механический метод, позволяющий описывать электронную структуру многоэлектронных систем. В отличие от традиционных подходов, оперирующих многоэлектронной волновой функцией, зависящей от 3N переменных (где N – число электронов), DFT использует электронную плотность n ( $\vec{r}$ ), являющуюся функцией только трех пространственных координат.

Фундаментальную основу DFT составляют две теоремы, доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 году:

1. Первая теорема: внешний потенциал  $V_{ext}(\vec{r})$ , действующий на электроны, однозначно определяется электронной плотностью основного состояния  $n_0(\vec{r})$ . Следовательно, все свойства системы полностью определяются электронной плотностью основного состояния.

2. Вторая теорема: существует универсальный функционал энергии  $E[n(\vec{r})]$  от электронной плотности, минимум которого соответствует точной энергии основного состояния системы, а плотность, на которой достигается этот минимум, есть точная электронная плотность основного состояния.

Функционал полной энергии системы можно представить в виде:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$
(1.11)

где  $T[n(\vec{r})]$  – функционал кинетической энергии,  $U[n(\vec{r})]$  – функционал энергии электрон-электронного взаимодействия, а последний член – энергия взаимодействия с внешним полем.

Практическая реализация DFT основана на подходе Кона и Шема (1965 г.), которые предложили заменить исходную многоэлектронную систему на систему невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном потенциале. Этот подход приводит к системе одноэлектронных уравнений (уравнений Кона-Шема):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r})$$
(1.12)

где  $\varphi_i(\vec{r})$  – орбитали Кона-Шема,  $\varepsilon_i$  – их энергии, а  $V_{eff}(\vec{r})$  – эффективный потенциал:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{e^2 n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + V_{xc}(\vec{r})$$
(1.13)

Здесь  $V_{xc}(\vec{r})$  — обменно-корреляционный потенциал, определяемый как функциональная производная обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \tag{1.14}$$

Электронная плотность связана с орбиталями Кона-Шема соотношением:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\vec{r})|^2$$
(1.15)

Ключевой проблемой DFT является точное определение обменнокорреляционного функционала  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ . На практике используются различные приближения. Самыми распространенными являются:

1. Приближение локальной плотности (LDA – local density approximation):

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}$$
(1.16)

где  $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  – обменно-корреляционная энергия на электрон однородного электронного газа плотности n.

2. Обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation):

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)d\vec{r}$$
(1.17)

Самый популярный функционал GGA - PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [72].

# 1.7 Барьер интеркаляции ионов через межфазную границу электрод/электролит по результатам моделирования

В ряде теоретических работ изучалась энергетика десольватации в литий-ионных аккумуляторах на границе раздела ТЭС/электролит [19,73–75]. Классическое МД-моделирование десольватации Li<sup>+</sup> на границах раздела этилендикарбонат дилития и бутилендикарбонат дилития / этиленкарбонатэлектролит продемонстрировало барьер десольватации 0,42-0,46 эВ [73]. В работе [74] МД-моделирование выявило два последовательных барьера для десольватации и адсорбции ионов в слоях этилендикарбоната дилития и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,4 эВ) и для перехода ионов из адсорбированного состояния в интеркалированное (0,6 эВ). Расчеты методом теории функционала плотности, что барьер десольватации Li<sup>+</sup> на границе раздела этиленкарбонат/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> составил 0,5 эВ [19]. Довольно мало исследований посвящено энергетике переноса Li<sup>+</sup> на границе раздела ТЭС или КЭС/материал электрода, что также может быть скорость-лимитирующей стадией. Методом первопринципной МД был рассчитан большой барьер в 1,2 эВ для переноса ионов Li<sup>+</sup> через границу раздела между графитовым анодом и ТЭС (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [76], однако, после поправки на эффект электрического поля, он оказался равным 0,5 эВ. Даже когда ТЭС не был включен в моделирование, энергии активации десольватации и адсорбции Li<sup>+</sup> на границе раздела электрод/электролит также были близки к 0,5-0,6 эВ. Это было продемонстрировано с помощью DFT для интерфейсов графит/этиленкарбонат [17,18] и LiFePO<sub>4</sub>/этиленкарбонат [77]. Соответственно, энергию активации 0,5-0,6 эВ можно рассматривать как величину, характерную для интеркаляции Li<sup>+</sup> «универсальную» ИЗ электролитов на карбонатной основе.

# 1.8 Катодно-электролитный слой, обогащенный LiF, и его транспортные свойства

LiF представляет большой интерес для разработки оптимального дизайна как ТЭС, так и КЭС [23,24]. Это связано с высокой катодной и анодной стабильностью (0-6,4 В относительно Li/Li<sup>+</sup> [25]), а также большой шириной запрещенной зоны (>10 эВ [26,27]), что позволяет эффективно блокировать перенос электронов через ТЭС/КЭС И ингибировать электрохимические процессы разложения электролита. Обогащенный LiF КЭС может быть получен как естественным путем во фторированных электролитах [2,3], так и искусственно с использованием осаждения атомарных слоев [78], реакций газ-твердое тело [11] и специальных электрохимических протоколов [79,80]. Было показано, что КЭС, обогащенный LiF, подавляет растворение переходных металлов [2,78,79] и выделение кислорода [2,11], улучшает стабильность циклирования [78,79,11] и повышает производительность при высоких скоростях циклирования [14] и низких температурах [81]. Положительный эффект образования КЭС с высоким содержанием LiF был продемонстрирован для различных катодных материалов, таких как слоистые оксиды (LiCoO<sub>2</sub> [2,79], LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> [3,82]) и шпинельные оксиды марганца (LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> [78,80], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [83-85]). Несмотря на положительный эффект, оптимальная структура CEI, обогащенного LiF, неясна. Должны ли мы стремиться к 100%-ному содержанию LiF или важно сохранить значительную долю других неорганических компонентов и дефектов различного типа?

В дополнение к ингибированию паразитных реакций, КЭС должен обладать высокой ионной проводимостью, поэтому изучение транспортных свойств границ раздела фаз является предметом пристального внимания [86]. Большое значение в таких исследованиях имеет атомистическое моделирование [87,88], которое позволяет изучать различные стадии и аспекты переноса ионов через границу раздела, такие как перенос ионов на

границе раздела ТЭС/электролит [19,74] или электрод/электролит [89,90], объемная диффузия через ТЭС [28–30,91] и перенос ионов на границе раздела электрод/ТЭС [19].

Самый низкий диффузионный барьер ионов лития в LiF (0,25-0,27 эВ) наблюдается для механизма "knock-off" [29,22]. В этом механизме ион лития, расположенный в междоузлии, вытесняет соседний ион лития из узла решетки в соседнее междоузлие. Диффузионный барьер для вакансии лития  $V_{li}^-$  выше и составляет 0,57–0,75 эВ [28–30]. Однако энергия образования литиевого дефекта по механизму "knock-off" на ~1 эВ больше, чем у литиевой вакансии [22,28,29,92], что делает концентрацию дефектов  $Li_i^+$  крайне малой по сравнению с  $V_{li}^-$ , и вклад механизмов, включающих  $Li_i^+$  дефект незначителен. Таким образом, считается, что объемная диффузия ионов лития в LiF происходит по вакансионному механизму [28,93–95]. Следует отметить, что барьеры миграции на границе раздела электрод/твердый электролит могут значительно отличаться от объемных значений в контактирующих фазах [96,97], что может повлиять на кинетику интеркаляции лития. Однако ранее подобные исследования для границы раздела катод/LiF не проводились.

Во время циклического использования батареи катодный потенциал и, следовательно, химический потенциал лития изменяются. Это может привести к зависящему от потенциала химическому составу дефектов в КЭС [98,99]. Было обнаружено, что при высоких катодных потенциалах концентрация  $V_{ii}$  в LiF увеличивается, что приводит к увеличению ионной проводимости LiF [28]. Однако в этой работе не учитывается образование слоя объемного заряда на границе двух кристаллических фаз, в котором концентрация заряженных дефектов существенно отличается от объемной [92,100]. Например, было показано, что благодаря этому эффекту значительно возрастает ионная проводимость на границе раздела LiF/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [101]. Слой объемного заряда на границе раздела электрод/твердый электролит также влияет на перенос ионов во всех твердотельных батареях [102,103]. Однако структура двойного

электрического слоя на границе раздела катод/LiF и связанные с этим свойства переноса лития до сих пор не были изучены.

#### 1.9 Моделирование интеркаляции ионов в аналоги берлинской лазури

Исследования интеркаляции ионов в железный гексацианоферрат показали высокую эффективность DFT - методов для расчета структурных и энергетических характеристик. В работе [104] показано, что структурная деформация, индуцированная интеркаляцией щелочных (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) и щелочноземельных (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) ионов в Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>], является незначительной по сравнению с другими катодными материалами для литийионных батарей. Кроме этого, установлена сильная корреляция между ионным радиусом внедряемых частиц и потенциалом интеркаляции.

В работе [105] изучалось влияния природы переходного металла на энергетические барьеры диффузии. Сравнительный анализ железного и медного гексацианоферратов показал, что энергетический барьер диффузии К<sup>+</sup> через структуру CuHCF (1.00 эВ) значительно ниже, чем через FeHCF (1.46 эВ).

В работе [106] установлено, что с увеличением ионного радиуса наиболее стабильная позиция интеркалированного иона изменяется от гранецентрированной (24d) к объемноцентрированной (8c). Потенциал интеркаляции щелочных катионов следует порядку K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>.

Работа [107] расширила понимание селективности гексацианоферратов по отношению к различным катионам. DFT-расчеты показали, что энергии внедрения и стабильность решетки более оптимальны в случае интеркаляции Cs<sup>+</sup> по сравнению с Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup>. Анализ электронной структуры объяснил предпочтительность внедрения Cs<sup>+</sup>, что имеет важное практическое значение для селективного извлечения радиоактивного цезия из водных растворов.

Принципиальным достижением в понимании механизмов интеркаляции в АБЛ стало открытие водно-опосредованной интеркаляции катионов. В работе [108] с помощью комбинации экспериментальных методов и ab initio расчетов показано, что вода может внедряться совместно с Li<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> в структуру индиевого гексацианоферрата. Этот процесс значительно повышает потенциал интеркаляции и снижает кинетику диффузии. Интересно, что для К<sup>+</sup> вода не участвует в интеркаляции из-за ограничений размера каналов. Это демонстрирует важность геометрических факторов в процессах интеркаляции.

Фундаментальное значение присутствия воды в структуре АБЛ для электрохимических характеристик было детально исследовано в работе [109]. Расчеты из первых принципов показали, что АБЛ обычно претерпевают фазовый переход от ромбоэдрической структуры Na<sub>2</sub>PR(CN)<sub>6</sub> к тетрагональной/кубической PR(CN)<sub>6</sub> в процессе извлечения Na.

Структурная роль воды в АБЛ проявляется не только в изменении механизма интеркаляции, но и в стабилизации кристаллической решетки. Исследования показывают, что вода увеличивает среднее напряжение и уменьшает изменение объема во время электрохимического циклирования, что приводит к более высокой плотности энергии и лучшей стабильности циклирования [110]. Эти эффекты имеют критическое значение для практического применения АБЛ в качестве катодных материалов для водных металл-ионных батарей.

# Глава 2. Перенос иона лития через границу раздела LiCoO<sub>2</sub>/вода и LiCoO<sub>2</sub>/пропиленкарбонат

Разработка высокоэффективных металл-ионных аккумуляторов требует глубокого понимания кинетических ограничений на этапах интеркаляции ионов, особенно в условиях высоких мощностей или низких температур. Несмотря на значительный прогресс в изучении сольватных структур и их влияния на перенос заряда, роль десольвации ионных комплексов на границе раздела электрод/электролит остаётся предметом дискуссий. Традиционно считается, что высокая энергия десольвации лития в полярных апротонных растворителях, таких как пропиленкарбонат, создаёт существенный барьер для интеркаляции. Однако экспериментальные данные зачастую противоречат этой гипотезе, указывая на доминирование других факторов.

Ключевой проблемой является сложное взаимодействие между десольвацией, переносом ионов через границу раздела и структурой пассивирующих слоёв (КЭС/ТЭС). В данной главе приведены результаты комплексного исследования методом молекулярной динамики (МД) и электрохимических экспериментов для двух модельных систем: LiCoO<sub>2</sub> в пропиленкарбонате Установлено, что И воде. В системе LiCoO<sub>2</sub>/пропиленкарбонат барьер десольвации, хотя и превышает таковой в воде в 2-3 раза, не является лимитирующей стадией. Потенциальная зависимость сопротивления переноса заряда соответствует модели Батлера-Фольмера, что указывает на доминирование электрохимической стадии. Это противоречие объясняется критическим влиянием КЭС, которые, формируясь материалов, резко барьер на поверхности катодных увеличивают интеркаляции ионов за счёт сильного взаимодействия с компонентами КЭС.

В отсутствие КЭС (например, в водных электролитах) вклад десольвации становится определяющим, что подтверждается независимостью кинетического сопротивления от потенциала. Эти результаты подчёркивают необходимость пересмотра стратегий оптимизации интеркаляционных
процессов: ключевым направлением должно стать управление структурой и свойствами КЭС/ТЭС, а не модификация сольватационных свойств электролита.

Проведённое исследование вносит вклад в развитие молекулярноориентированного подхода к проектированию интерфейсов в металл-ионных аккумуляторах, предлагая новые критерии для создания материалов.

## 2.1. Модель поверхности. Силовые поля.

Для исследования механизма интеркаляции ионов лития на молекулярном уровне в работе было проведено моделирование методом классической МД. Объектами исследования выступали системы LiCoO<sub>2</sub>/вода и LiCoO<sub>2</sub>/пропиленкарбонат.

Моделирование проводилось для интеркаляции через плоскость (012) кристалла LiCoO<sub>2</sub>, которая является одной из наиболее стабильных в качестве терминации кристаллов кобальтита лития [111,112]. Для создания стабильной поверхности атомы кислорода были распределены по обеим поверхностям кристалла (Рис. 2.1), что соответствует подходу, использованному ранее в работе [112].



## Рисунок 2.1. Способ построения стабильной поверхности кристалла LiCoO<sub>2</sub> по аналогии с работой [112].

Расчетная ячейка показана на Рис. 2.2. Она представляла собой монокристалл LiCoO<sub>2</sub>, имеющий две поверхности (012), каждая из которых контактировала с растворителем (водой или пропиленкарбонатом). Толщина слоя растворителя в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла, составляла около 4 нм, что обеспечивало достаточный объем для корректного моделирования сольватации ионов. Область вакуума ~2 нм примыкала к свободным поверхностям растворителя. Были применены трехмерные периодические граничные условия.



Рисунок 2.2. Расчетная ячейка на примере системы LiCoO<sub>2</sub>/вода

Для LiCoO<sub>2</sub> использовалась модель ионного кристалла. Взаимодействия кристаллической фазе между атомами В аппроксимировались дальнодействующим кулоновским И короткодействующим парным потенциалом с параметрами из [113]. Для пропиленкарбоната использовалось силовое поле на основе OPLS [114]. Для описания взаимодействия Li<sup>+</sup>растворитель в данной работе использовались потенциалы Кулона и Леннард-Джонса с параметрами из [115] (оптимизированные для использования с моделью воды TIP3P). Параметры короткодействующего взаимодействия между молекулами растворителя и поверхностью кристалла были получены в данной диссертации из DFT-расчетов. МД - моделирование проводилось в NVT-ансамбле при температуре T = 300 К, поддерживаемой постоянной с помощью термостата Нозе-Гувера. Для расчета электростатического взаимодействия использовался метод Эвальда с радиусом обрезания 1,2 нм. Уравнения движения решались с использованием алгоритма интегрирования Верле с шагом по времени 1 фс. Радиус обрезания взаимодействия Ван-дер-Ваальса составлял 1,2 нм. МД-моделирование проводилось с использованием программного пакета DLPOLY Classic.

Взаимодействие вода-поверхность аппроксимировалось суммой кулоновского короткодействующего парного потенциалов. И Короткодействующее взаимодействие между атомами водорода воды и атомами поверхности не было определено явно (как в модели воды TIP3P), в то время как взаимодействие между атомами кислорода воды OW и атомами кислорода поверхности было таким же, как для пары OW-OW в модели TIP3P (по аналогии с [116]). Недостающий в литературе парный потенциал взаимодействия между атомами Со и ОШ был разработан в данной работе, и описывался потенциалом Букингема:

$$U(r) = \varepsilon \left[ \frac{6}{\xi - 6} e^{\xi} e^{-\xi} \frac{r}{1.122\sigma} - \frac{\xi}{\xi - 6} \left( \frac{1.122\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
(2.1)

Параметры  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\xi$  были подобраны так, чтобы воспроизвести зависимость энергии взаимодействия молекулы воды от расстояния до поверхности, полученную в DFT- расчетах с гибридным функционалом b3lyp и базисным набором lanl2dz с помощью программного пакета Gaussian. В этих расчетах поверхность имитировалась кластером Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub> (Puc. 1.3 a). Атомы в кластере расположены аналогично поверхности (012). Атомы водорода были добавлены в кластер вдоль направлений разорванных связей O-Co. Похожий подход для разработки потенциалов поверхность-молекула был апробирован в [117,118]. Расстояние между молекулой воды и кластером сканировалось, как показано на Рис. 2.3 b. Оптимизированные параметры для Co-OW приведены в Таблице 2.1. Сравнение энергий взаимодействия DFT и MD для комплекса Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub>/вода показано на Рис. 2.3 с.



Рисунок 2.3. (a) – Кластер Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub>, имитирующий атомную конфигурацию на поверхности (012) кристалла LiCoO<sub>2</sub>, (b) – способ сканирования расстояния между молекулой воды и кластером, (c) – сравнение энергий взаимодействия DFT и MD для комплекса Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub>/вода.

Таблица 2.1. Оптимизированные параметры взаимодействия Co-OW

$\sigma_{\text{Co-OW}}(\text{\AA})$	$\epsilon_{\text{Co-OW}} \left( eV \right)$	ξco-OW
2.71	0.005	14.0

Для молекулы пропиленкарбоната в данной работе использовалось силовое поле OPLS. Поэтому для аппроксимации короткодействующего взаимодействия LiCoO<sub>2</sub> – пропиленкарбонат был выбран потенциал Леннарда-Джонса, а для подбора отдельных атомных параметров использовались геометрические правила смешения. Потенциал Букингема в форме (2.1) имеет ту же потенциальную яму, что и потенциал Леннарда-Джонса в следующей форме:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
(2.2)

и ту же кривизну вблизи равновесия при  $\xi = 13,77$ , что близко к  $\xi_{Co-OW} = 14$  из Таблицы 2.1. Таким образом, сначала были получены отдельные параметры потенциала Леннарда-Джонса для Со из геометрического правила смешения:

$$\sqrt{\varepsilon_{OW}\varepsilon_{Co}} = \varepsilon_{Co-OW} \Rightarrow \varepsilon_{Co} = 0.0038 \text{ eV} (2.3)$$
$$\sqrt{\sigma_{OW}\sigma_{Co}} = \sigma_{Co-OW} \Rightarrow \sigma_{Co} = 2.33 \text{ Å} (2.4)$$

где  $\varepsilon_{OW}$  и  $\sigma_{OW}$  — параметры для атомов кислорода в модели TIP3P. Параметры для атомов кислорода в кристаллической фазе были положены такими же, как для кислорода воды в модели TIP3P. Энергия взаимодействия молекулы пропиленкарбоната с кластером Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub> в зависимости от расстояния до кластера для различных ориентаций молекулы показана на Рис. 2.4. Как видно, при приближении молекулы пропиленкарбоната к атому Co группой CH<sub>3</sub>, согласие между МД и DFT хорошее. Если атом OS приближается к атому Co, согласие хуже. Поэтому была проведена повторная оптимизация параметров Co-OS (таблица 2.2). Согласие между МД и DFT после нее показано на Рис. 2.5.



Рис. 2.4. a, c, e – Способы сканирования расстояния между кластером и молекулой пропиленкарбоната в различных ориентациях; b, d, c – сравнение энергий МД с DFT для соответствующих ориентаций.

Таблица 2.2. Переоптимизированные параметры взаимодействия Co-OS.

σ <sub>C0-OS</sub> (Å)	ε <sub>C0-OS</sub> (eV)
2.001	1.292



Рис. 2.5. Сравнение энергий взаимодействия DFT и MD для комплекса Со<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>9</sub>/пропиленкарбонат; использовались повторно оптимизированные параметры для Co-OS из Таблицы 2.2.



2.2 Алгоритм расчета потенциала средней силы.

# Рисунок 2.6. (a) – Схематическое изображение первого приближения пути интеркаляции; (b) – пример трансформации пути в ходе итераций в пропиленкарбонате.

Перед расчетом потенциала средней силы (ПСС) необходимо было определить энергетически оптимизированные пути интеркаляции, которые в общем случае не являются прямой линией. Для поиска энергетически оптимизированного пути использовался итерационный алгоритм. В качестве первого приближения пути использовался набор точек на прямой линии. Эта линия направлена перпендикулярно поверхности и соединяет ион Li<sup>+</sup> в кристалле (точка А на Рис. 1.6 а) с объемом растворителя (точка В на Рис. 2.6 b). Путь оптимизировался в течение 7-10 итераций таким образом, что в каждой точке средняя сила, действующая на ион Li<sup>+</sup>, была направлена по касательной к пути (см. пример преобразования пути в пропиленкарбонате во время итераций на Рис. 2.6 b). Средняя сила в каждой точке оценивалась в течение 0,5 моделирования. ПСС ионов  $Li^+$ нс для BO время интеркаляции/деинтеркаляции рассчитывался путем интегрирования средней силы  $\langle \vec{F} \rangle$  вдоль пути *l*:

$$U(l) = -\int_{bulk}^{l} \left( \langle \vec{F}(l) \rangle \, \overline{dl} \right) \tag{2.5}$$

Для уменьшения статистических ошибок ПСС рассчитывался и усреднялся для трех различных ионов Li<sup>+</sup>.

## 2.3 Структура растворителя на поверхности катода

Молекулярно-динамическое моделирование позволило выявить ключевые структурные особенности границы раздела между кристаллом LiCoO<sub>2</sub> и электролитом для систем с водой и пропиленкарбонатом. В случае водного электролита наблюдается формирование упорядоченного слоя молекул воды на поверхности кристалла. Этот слой характеризуется преимущественной ориентацией молекул воды атомами водорода к обусловлено формированием водородных связей с поверхности, ЧТО

поверхностными атомами кислорода LiCoO<sub>2</sub>. В случае системы с пропиленкарбонатом, структура приповерхностного слоя также оказалась упорядоченной (Рис. 2.7б). Кроме этого, вода, в силу малого размера, способна интеркалировать в кристаллическую решетку кобальтита лития через поверхность (012), локализуясь в литиевых вакансиях (см. Рис. 2.7а).





(б)



Рисунок 2.7. Тепловая карта плотности воды (а) и пропиленкарбоната (б) вблизи межфазной границы.

## 2.4 Влияние растворителя на профиль свободной энергии реакции интеркаляции Li<sup>+</sup>

Для каждой системы (LiCoO<sub>2</sub>/вода и LiCoO<sub>2</sub>/пропиленкарбонат) были рассчитаны три различные траектории переноса Li<sup>+</sup> из основной массы поверхность LiCoO<sub>2</sub>. через (012)Учитывая растворителя текущую неопределенность В И барьерных свойствах структуре катодных поверхностных слоев, мы ограничились рассмотрением поверхности, свободной от КЭС, в пропиленкарбонате для оценки барьеров десольватации (этап 1) и интеркаляции (этап 4). Для пропиленкарбоната полученные результаты характеризуют идеализированную границу раздела в отсутствие КЭС, в то время как в водной среде моделирование отражало реалистичную структуру активационного барьера. Несмотря на хорошо известные MД, обусловленные ограничения классического эмпирическими потенциалами, такой подход позволяет моделировать большой объем растворителя, что имеет определяющее значение для изучения процессов десольватации и адсорбции при переносе Li<sup>+</sup> через границу раздела растворитель/материал.

Рассчитанные профили ПСС в пропиленкарбонате показывают небольшой максимум на расстоянии около 6 Å от поверхности кристалла LiCoO<sub>2</sub> со средним барьером 0.45 эВ (Рис. 2.8), что может быть объяснено частичной потерей сольватной оболочки ионов Li<sup>+</sup> (этап 1). Барьер десольватации хорошо согласуется с ранее рассчитанными барьерами десольватации на границах раздела ТЭС/электролит или материал/электролит [19,73–75]. Очень низкая чувствительность описанных барьеров десольватации (0.4-0.5 эВ) к специфическому химическому составу материала электрода или слоя ТЭС означает, что основной вклад в создание этого барьера вносят взаимодействия ион/растворитель, а не поверхностное взаимодействие ион/материал. За минимумом адсорбции, расположенным на расстоянии 2,5 Å, следует очень малый барьер в 0,1 эВ для внедрения иона Li<sup>+</sup> в решетку LiCoO<sub>2</sub>.

46





В водной среде структура активационного барьера заметно отличается от таковой в пропиленкарбонате (Рис. 2.8 b). Максимум барьера частичной десольватации находится на расстоянии около 3,5 Å от поверхности LiCoO<sub>2</sub>, в то время как величина барьера составляет всего 0,25 эВ, что несколько больше экспериментального значения в 0,15 эВ. В адсорбированном состоянии при 2,5 Å ион Li<sup>+</sup> сохраняет часть своей сольватационной оболочки, которая стабилизирует адсорбированный ион. Дальнейший перенос иона в кристаллическую решетку сопровождается преодолением барьера в 0,2 эВ.

#### 2.5 Экспериментальные барьеры интеркаляции Li<sup>+</sup>

Экспериментальные измерения энергии активации процесса интеркаляции ионов лития в LiCoO<sub>2</sub> показали значительные различия для разных электролитных систем. Экспериментальные данные были получены путем измерений электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в узком диапазоне температур (10-30 °C), что обеспечивало малую перестройку слоев КЭС в карбонатных растворителях. Вольтамперометрический анализ в указанном температурном интервале в пропиленкарбонате обнаружил выраженную температурную зависимость вольтамперометрических сигналов при снижении температуры, что проявляется в резком увеличении разделения пиков (рисунок 2.9 а). Это меньше выражено в водном электролите (Рис. 2.9 b), что согласуется с данными о более быстром переносе заряда в водных средах [119]. Спектры импеданса (Рис. 2.9 с, d) для LiCoO<sub>2</sub> были сняты в температурном диапазоне 10-30 °С при степени зарядки 0,4. Для электролита на основе пропиленкарбоната спектры показывают две полуокружности, более высокочастотная из которых отвечает сопротивлению КЭС, а нижняя, зависящая от потенциала, - сопротивлению переноса заряда [120] (Рис. 2.9 с). В водном электролите наблюдается только одна полуокружность (Рис. 2.9 d), которая слабо зависит от потенциала и, таким образом, не может быть надежно соотнесена с процессом переноса заряда на границе раздела [120]. Эквивалентная схема, включающая контуры R<sub>CEI</sub> и C<sub>CEI</sub> (сопротивление и

48

емкость поверхностных слоев) и R<sub>ct</sub>/C<sub>dl</sub> (сопротивление переносу заряда и емкость двойного слоя) и конечный цилиндрический элемент Варбурга, использовалась для подгонки экспериментальных спектров для LiCoO<sub>2</sub> в пропиленкарбонате (Рис. 2.9 d). Энергии активации переноса заряда R<sub>ct</sub> оценивались ИЗ температурной зависимости как R<sub>CEI</sub> И В пропиленкарбонате, так и сопротивления Rkin в водном электролите. В пропиленкарбонате энергия активации переноса заряда равна 0,64 эВ (Рис. 2.9 (e)), что хорошо согласуется с предыдущими оценками активационных барьеров в карбонатных электролитах [13,121]. Барьер переноса ионов Li<sup>+</sup> через КЭС намного ниже (0,26 эВ), что исключает вероятность того, что лимитирующая стадия интеркаляции связана с миграцией ионов через поверхностные слои. В водных средах энергия активации намного ниже (0,16 эВ), причем в растворах 0,1 М и 1 М LiClO<sub>4</sub> был измерен одинаковый активационный барьер, что гарантирует надежность результатов (Рис. 2.9 f). Это значение близко к расчетному барьеру десольватации в водной среде, полученному в результате молекулярно-динамического моделирования.



Рисунок 2.9. Циклические вольтамперограммы в диапазоне температур 10–30 °С для электродов LiCoO<sub>2</sub> в 1 M LiClO<sub>4</sub> в ПК (а) и воде (b). Температурная зависимость спектров импеданса электродов LiCoO<sub>2</sub> в ПК (c) и воде (d). Графики Аррениуса для сопротивления переносу заряда и сопротивления поверхностных слоев в ПК (e) и для кинетического сопротивления в воде (f). Экспериментальные и модельные (кинетика Батлера-Фольмера) графики зависимости кинетических сопротивлений от потенциала (g – ПК, h – вода).

Сопоставление экспериментально определенных энергий активации с результатами молекулярно-динамического моделирования позволяет сделать выводы о природе лимитирующей стадии процесса интеркаляции.

Анализ зависимости диаметра среднечастотной полуокружности от потенциала (рисунок 2.9 g) ясно показывает, что лимитирующая стадия интеркаляции Li<sup>+</sup> в LiCoO<sub>2</sub> из пропиленкарбоната связана с процессом переноса заряда (стадия 4), которая должна происходить на границе раздела КЭС/материал электрода. Таким образом, можно сделать вывод, что для процесса интеркаляции Li<sup>+</sup> из пропиленкарбоната взаимодействия ионов с растворителем, которые определяют величину барьера десольватации, не являются лимитирующими в ходе интеркаляции. Вместо этого, пересечение ионом Li<sup>+</sup> границы раздела материал/КЭС, которое не учитывалось в МДрасчетах, должно играть решающую роль в управлении величиной активационного барьера. Предположение о том, что стадия 4 является объясняет лимитирующей, дополнительно резкую зависимость экспериментальных энергий активации от типа добавки, образующей КЭС [122], и корреляцию между удельным сопротивлением КЭС и значениями сопротивления переносу заряда [4]. Структура интерфейса КЭС/материал и, соответственно, энергетика переноса Li<sup>+</sup> через этот интерфейс будут чувствительны к составу поверхности LiCoO<sub>2</sub>, который изменяется из-за образования неорганических частей КЭС, богатых фторидами, оксидами, карбонатами и т. д. Иная структура внешней органической части КЭС, где предположительно происходит десольватация, также могла бы объяснить наблюдаемую чувствительность активационных барьеров к структуре поверхностных слоев, но такой сценарий можно смело исключить на основе наблюдаемой зависимости R<sub>ct</sub> типа Батлера-Фольмера от потенциала, что не характерно для предшествующего этапа десольватации [120].

В водной среде барьер интеркаляции из адсорбированного состояния в решетку (шаг 4) выше, чем в пропиленкарбонате, поскольку меньшие по

51

более молекулы воды могут эффективно сольватировать размеру адсорбированный крупными ион ПО сравнению с молекулами пропиленкарбоната. Соответственно, учитывая близкие значения энергетических барьеров частичной десольватации и межфазного переноса, можно предположить «смешанный» контроль скорости внедрения ионов при интеркаляции  $Li^+$  в  $LiCoO_2$  из водного раствора. Этот тип контроля скорости совместим с гораздо более слабой зависимостью кинетического ступенчатого сопротивления от потенциала, что экспериментально наблюдается в водном растворе (рисунок 2.9 h).

Вычисленные профили ПСС позволяют получить представление об относительных вкладах в барьер межфазного переноса Li<sup>+</sup> от взаимодействий Li<sup>+</sup>-растворитель и Li<sup>+</sup>-материал. Однако вычисленные барьеры внедрения ионов не включают вклады от самого переноса заряда, в который входят изменение степени окисления Со, а также структурная перестройка решетки. Влияние электрического поля на профили ПСС также игнорируются. Вероятно, межфазное падение потенциала повлияет на барьер внедрения ионов, в то время как оно должно быть менее выраженным для этапа десольватации, который происходит на гораздо больших расстояниях от поверхности. То есть, наиболее надежный вывод, основанный на результатах моделирования, состоит в наблюдаемом гораздо более низком барьере десольватации в воде, что по-прежнему совместимо с экспериментальным результатом, согласно которому лимитирующий этап связан с химической стадией (с возможным вкладом ограничений стадии 4). В пропиленкарбонате, хотя барьер десольватации выше, лимитирующий этап является электрохимическим, а не химическим, и, следовательно, должен быть связан с переносом Li<sup>+</sup> через интерфейс КЭС/материал.

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что для систем с формирующимся КЭС (как в случае карбонатных электролитов) лимитирующей стадией является не десольватация, а перенос иона через

52

межфазный слой. В отсутствие КЭС (как в водных электролитах) десольватация действительно может стать лимитирующей стадией.

Физическая природа барьера десольватации связана с необходимостью разрыва координационных связей между ионом лития и молекулами растворителя в первой сольватной оболочке. Величина этого барьера зависит от природы растворителя и структуры сольватной оболочки. Молекулярнодинамическое моделирование показало, что для воды этот барьер ниже (0.25 эВ) благодаря высокой подвижности молекул и возможности формирования водородных связей с поверхностью электрода. Для пропиленкарбоната барьер выше (0.45 эВ) из-за более сильных координационных взаимодействий с ионом лития и более сложной пространственной структурой молекул.

Барьер переноса иона лития через межфазный КЭС определяется структурой и свойствами этого слоя. Экспериментальный результат, описанный в данной работе, показывает, что именно этот барьер является определяющим для карбонатных электролитов, а его величина (0.64 эВ) соответствует экспериментально наблюдаемым энергиям активации. В водных электролитах этот барьер отсутствует или минимален, что приводит к существенно более низким активационным барьерам.

## 2.6 Выводы к главе 2

- Разработаны парные потенциалы для описания взаимодействия атомов Со на поверхности кобальтита лития с молекулами воды и пропиленкарбоната.
- 2. По результатам МД моделирования на пути переноса иона Li<sup>+</sup> из электролита в катод LiCoO<sub>2</sub> возникаю два энергетических барьера, первый из которых связан с частичной десольватацией иона при адсорбции на поверхности катода, второй с встраиванием иона в междоузлие поверхности. Расчетный десольватационный барьер составляет 0.25 эВ и 0.45 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно.

- Экспериментальные значения барьеров интеркаляции в LiCoO<sub>2</sub> для электролитов на основе пропиленкарбоната и воды составляют 0.64 эВ и 0.16 эВ соответственно.
- 4. Для водных электролитов: 1) расчетный барьер десоватации согласуется с экспериментальным барьером интеркаяции; 2) экспериментальный барьер интеркаляции слабо зависит от потенциала катода. Сделан вывод, что десольватация иона является лимитирующей стадией процесса инеркатяции для водных электролитов.

Изложенные в Главе 2 результаты опубликованы в статье:

•

 Chekushkin P.M., Merenkov I.S., Smirnov V.S., Kislenko S.A., Nikitina V.A., The physical origin of the activation barrier in Li-ion intercalation processes: the overestimated role of desolvation // Electrochimica Acta. 2021. V. 372. P. 137843.

## Глава 3. Транспорт ионов лития на границе раздела Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF

Глава посвящена исследованию транспорта ионов лития на границе фаз катод/КЭС. В качестве модельного КЭС исследуется компонента LiF, интерес к которой обусловлен высокой катодной и анодной стабильность данной фазы и большой запрещенной зоной, что препятствует электронному транспорту и разложению электролита. Кроме того, экспериментально показано, что КЭС, насыщенный LiF (LiF-rich CEI), ингибирует растворение переходных металлов и выделение кислорода, улучшает циклическую стабильность, увеличивает мощность [23,24].

В главе предполагалось, что вакансионный механизм диффузии является доминирующим [28,93–95]. Механизм knock-off, несмотря на более низкие миграционные барьеры [29,22], не рассматривался в силу того, что энергия образования дефекта с литием в междоузлии на ~1 эВ выше, чем энергия образования литиевой вакансии [22,28,29,92].

В главе приводятся данные о миграционных барьерах на границе фаз LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF полученные с помощью DFT расчетов. С помощью модели Пуассона-Ферми-Дирака [92], разработанной для твердотельных интерфейсов, исследована структура двойного слоя на границе Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF при варьируемом стехиометрическом параметре x от 0 до 1. Получены профили электрического И распределения потенциала заряженных доминирующих дефектов (включая литиевые вакансии). Анализируется влияние пространственного заряда на ионный транспорт. Обсуждаются ограничения расчетов и обобщения на случай таких катодных материалов, как LiCoO<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>.

## 3.1 Протокол DFT расчетов. Модель межфазной границы.

Расчеты проводились с использованием программного пакета Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) методом обобщенной градиентной

55

аппроксимации с поправкой Хаббарда для учета эффектов сильной корреляции d-электронов марганца (GGA+U). Значение параметра U было выбрано из литературы (3,9 эВ) [123,124]. Использовался функционал плотности PBE с плосковолновым базисом и сеткой К-точек Монхроста-Пака 1х7х7. Точность расчета электронной подсистемы составляла 10<sup>-6</sup> эВ, а сходимость ионной подсистемы контролировалась силовым критерием 0,05 эВ/Å. Для расчета энергетических барьеров диффузии вдоль реакционного пути использовался метод упругой ленты [125].

Для исследования переноса ионов лития через границу раздела LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO)/LiF использовалась модельная система, изображенная на Рис. 3.1. Эта периодическая система не содержит вакуума и симметрична вплоть до вращения на 90° поверхностей (100) фазы LMO.



Рисунок 3.1. Изображение модельной системы до (a) и после (b) релаксации. Система состоит из 76 атомов. Зеленые сферы – Li, красные – O, пурпурные – Mn, серые – F.

Параметры ячейки LiF (8,17 Å) и LMO (8,42 Å) вдоль направления y (см. Puc. 3.1) имеют небольшую разницу примерно в 3%, что позволяет построить когерентную суперьячейку. Для построения модельной системы фазы соединялись поверхностями (100), которые являются наиболее стабильными как в LMO [126,127], так и в LiF [128,129]. Стыковка фаз производилась через образование «связей» между поверхностными атомами Li в фазе LMO и атомами F в фазе LiF (Рис. 3.1 (а)). Последующая релаксация привела к незначительным изменениям в поверхностной структуре, в результате чего атомы F в LiF координировались поверхностными атомами Mn в LMO (Рис. 3.1. (b)).

Для определения стабильности межфазной границы была рассчитана работа адгезии [1]:

$$E_{ad} = \frac{(E_{tot} - E_{slab}^1 - E_{slab}^2)}{2S}$$
(3.1)

где  $E_{tot}$  - полная энергия суперъячейки,  $E_{slab}^1$  и  $E_{slab}^2$  - полные энергии отдельных поверхностей LMO и LiF, *S* - площадь поверхности. Работа адгезии представляет собой энергию, необходимую для разделения интерфейса на две отдельные фазы, тем самым для создания свободных поверхностей.

Для границы раздела LMO/LiF мы получили работу адгезии, равную - 0,47 кДж/м<sup>2</sup>. Отрицательное значение указывает на стабильность интерфейса и разумный выбор поверхностей для объединения кристаллов.

Для изображения модельной системы использовалась программа VESTA [130].

## 3.2 Модель двойного электрического слоя

Для моделирования электрического двойного слоя использовалась модель, показанная в работе [92] для моделирования твердофазного электрохимического интерфейса и основанная на уравнении Пуассона-Ферми-Дирака. Эта модель, в отличие от традиционного подхода Пуассона-Больцмана, может быть применена, когда скачок потенциала на границе фаз значительно больше kT/e, и позволяет реалистично описать насыщенную плотность дефектов вблизи интерфейса.

Для проверки численных алгоритмов и физической модели были проведены расчеты профиля потенциала и распределения заряженных дефектов на интерфейсе Li/LiF. Наши результаты согласуются с результатами работы [92].

В данной модели концентрация доминирующих заряженных дефектов записывается как:

$$c(\varphi) = \frac{N}{e^{E^{f}(\varphi=0)/kT} e^{qe\varphi/kT} + 1/\alpha},$$
(3.2)

где N - общая плотность дефектных участков,  $E^{f}$  - энергия образования точечного дефекта вдали от границы раздела фаз (где электрическое поле равно 0), а  $\alpha$  - доля заполнения, которая определяет максимальную долю N, которая может быть занята дефектами.

Для определения профиля электрического потенциала  $\varphi(z)$  решалось одномерное уравнение Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 z} = -\frac{c^-(\varphi) - c^+(\varphi)}{\varepsilon},\tag{3.3}$$

где *є* - диэлектрическая постоянная. Диэлектрическая постоянная и энергия образования дефектов не влияют на общий скачок потенциала на интерфейсе. Однако диэлектрические постоянные в обеих фазах влияют на доли скачка потенциала в этих фазах. Эти доли были определены из предположения равенства поверхностных зарядов в обеих фазах. Что касается энергии образования дефектов, она определяет концентрацию доминирующих дефектов в объеме фазы (вдали от интерфейса) (см. уравнение (3.2)).

Для решения уравнения Пуассона использовался скрипт на языке Python [131]. Граничное условие для уравнения - общий скачок потенциала  $\Delta \varphi$  на границе раздела фаз. Было использовано предположение о равновесных условиях разомкнутой цепи, аналогично работам [92,101]. Это означает, что ионы Li<sup>+</sup> свободно перемещаются через интерфейс, и свободная энергия ионов одинакова в обеих фазах. Также предполагается, что химические потенциалы атомов лития одинаковы в обеих фазах. LiF не обменивается электронами с катодом, поскольку это диэлектрик. При данном предположении перепад потенциала на интерфейсе равен разности работ выхода *W* контактирующих фаз I и II:

$$\Delta \varphi = \varphi^{II} - \varphi^{I} = \frac{W^{I} - W^{II}}{e} = \frac{(IP^{I} - E_{F}^{I}) - (IP^{II} - E_{F}^{II})}{e}, \qquad (3.4)$$

где IP - потенциал ионизации, а  $E_F$  - уровень Ферми, определенный относительно максимума валентной зоны. Уравнение (3.4) показывает, что работа выхода в обеих фазах напрямую влияет на скачок потенциала между фазами. С другой стороны, скачок потенциала представляет собой граничное условие для решения уравнения и, таким образом, влияет на распределение доминирующих заряженных дефектов вблизи интерфейса. Концентрация заряженных дефектов (в частности, литиевых вакансий) напрямую влияет на диффузию ионов лития.

Следуя подходу работы [132], мы можем выразить электрохимический потенциал ионов лития следующим образом:

$$\tilde{\mu}_{Li^+} = \mu_{Li} - \tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{Li} - (\mu_{e^-} - e\varphi)$$
(3.5)

Здесь  $\varphi$  – электрический потенциал. Химический потенциал электрона  $\mu_{e^-}$ , равен энергии Ферми относительно вакуумного уровня. Это выражается равенством:

$$\mu_{e^-} = -IP + E_F \tag{3.6}$$

В уравнении (2.6) (-*IP*) представляет собой максимум валентной зоны относительно вакуумного уровня (потенциал ионизации с обратным знаком), а  $E_F$  представляет собой уровень Ферми относительно максимума валентной зоны. Положим, что ось *x* направлена нормально к интерфейсу LMO/LiF. Тогда мы можем выразить электрохимический потенциал в обеих фазах как:

$$\tilde{\mu}_{Li^{+}}^{I}(x) = \mu_{Li}^{I} + IP^{I} - E_{F}^{I} + e\varphi^{I}(x)$$
(3.7)

$$\tilde{\mu}_{Li^+}^{II}(x) = \mu_{Li}^{II} + IP^{II} - E_F^{II} + e\varphi^{II}(x)$$
(3.8)

Обе фазы могут обмениваться ионами лития, но не электронами, поскольку LiF – диэлектрик. Полагая, что система находится в термодиначеском равновесии, имеем  $\tilde{\mu}_{Li^+}^I(x) = \tilde{\mu}_{Li^+}^{II}(x)$  для любого x. Далее будем рассматривать случай, когда обе фазы полубесконечны. Пусть  $\varphi^I$  и  $\varphi^{II}$  - объемные потенциалы в обеих фазах соответственно. Тогда скачок потенциала на границе фаз выражается как:

$$\Delta \varphi = \varphi^{II} - \varphi^{I} = (E_{F}^{II} - E_{F}^{I}) - (\mu_{Li}^{II} - \mu_{Li}^{I}) - (IP^{II} - IP^{I})$$
(3.9)

Химический потенциал на катоде  $\mu_{Li}^{I}$  зависит от степени зарядки, и имеет два плато в области -4 В и -2.8 В [133]. Однако, фазе Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> соответствует значение -3,3 В. LiF стабилен при таких химических потенциалах лития [92], поэтому мы полагаем  $\mu_{Li}^{II} - \mu_{Li}^{I} = 0$ .

### 3.3 Миграционные барьеры на границе раздела

Как было показано ранее в литературе, диффузия ионов лития происходит по вакансионному механизму и в LiF [28,93–95], и в LMO [126,134]. В связи с этим для расчета диффузионных барьеров Li<sup>+</sup> в системе была создана одна литиевая вакансия. Вакансия перемещалась из одного слоя атомов лития в другой, как показано на рисунке 3.2 (b), и были рассчитаны диффузионные энергетические барьеры между каждыми двумя соседними слоями в системе. Барьер для иона лития можно получить путем зеркального отображение барьера для вакансии, поскольку скачок вакансии эквивалентен скачку иона лития в противоположном направлении. Результаты расчета показаны на рисунке 3.2 (a).



Рисунок 3.2 (а) Энергетические барьеры траспорта V<sub>Li</sub><sup>-</sup> и Li<sup>+</sup> через границу раздела фаз LiF/LMO; (b) Нумерация литиевых слоев и перескоков через интерфейс в моделируемой системе; (c) Разница плотностей заряда на границе раздела фаз.

При создании вакансии общий заряд системы был установлен равным 0. Поскольку вакансия лития является отрицательно заряженным дефектом, в фазе LMO возник дырочный полярон  $\eta^+$  (удаленный электрон из атома Mn<sup>3+</sup>), компенсирующий дисбаланс заряда, о чем свидетельствует изменение магнитного момента одного из атомов марганца с 3,9µ<sub>B</sub> (Mn<sup>3+</sup>) до 3,2µ<sub>B</sub> (Mn<sup>4+</sup>). Большинство вакансионных перескоков между слоями лития сопровождались изменением конфигурации магнитных моментов атомов Mn (см. рисунок 3.3).





Рис. 3.3 Изменение магнитных моментов на Мп при перескоках иона лития вблизи межфазной границы LiF/LMO

Это происходило, в том числе, во время скачков 1 и 2 в фазе LiF вдали от интерфейса. Это означает, что миграция вакансий лития в КЭС может вызывать синхронную миграцию поляронов в катоде, что минимизирует дальнодействующее кулоновское взаимодействие дефектов. При движении вакансии лития в фазе LiF к интерфейсу (т. е. из слоя 1 в слой 4 и из слоя 11 в слой 8) энергия системы уменьшается на ~0,8 эВ. Это также связано с кулоновским притяжением  $V_{Li}$  и  $\eta^+$ . Диффузионный барьер вакансии лития уменьшается по мере приближения к поверхности катода как слева (скачки 1, 2 и 3), так и справа (скачки 10, 9 и 8).

Диффузионный барьер ионов лития также уменьшается при приближении к поверхности катода слева; справа он изменяется немонотонно, но не превышает значения, полученного для самого дальнего от поверхности скачка 10. Различия в диффузионных барьерах слева и справа от слоя LMO обусловлены тем, что система не является полностью симметричной и имеет различную конфигурацию магнитных моментов атомов Mn вблизи левой и правой поверхностей LMO. В фазе LiF вдали от интерфейса диффузионные барьеры сходятся к значениям, наблюдаемым в объеме [28–30].

Достигнув поверхностных слоев 4 и 8, ион лития интеркалирует в катод безбарьерно (скачки 4 и 7). Для скачков 5 и 6 внутри катода энергетические профили сильно асимметричны (при расположении вакансии в слое 6 энергия системы на ~1 эВ выше, чем в соседних слоях 5 или 7). Это говорит о том, что используемая толщина кристалла LMO (~1 нм) недостаточна для наблюдения барьеров, характерных для объемной диффузии. К сожалению, выполнить моделирование более крупных систем не позволяют вычислительные мощности. Однако наши расчеты надежно показывают, что в LiF диффузионные барьеры вблизи поверхности катода не достигают аномально высоких значений, как это наблюдается для других твердотельных интерфейсов [96,97].

Для анализа перераспределения электронов на интерфейсе рассчитывалась разность плотностей зарядов (Рис. 3.2 (с)). Желтые и синие области на Рис. 3.2 (с) представляют собой накопление и обеднение электронами соответственно. Видно, что плотность заряда изменяется только вокруг поверхностных атомов Mn, O и F. На поверхности LMO накопление электронов наблюдается около атомов кислорода, тогда как обеднение электронами возникает вокруг поверхностных атомов марганца. Ha поверхности LiF атомы фтора поляризованы сложным образом, образуя как области повышенной, так и пониженной электронной плотности.

## 3.4 Скачек потенциала на межфазной границе

Для изучения различных зарядовых состояний была получена структура двойного электрического слоя на границе раздела  $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiF}$  для параметра x = 0,0, 0,5 и 1,0. Отметим, что коэффициент диффузии ионов лития в катодах имеет довольно сложную зависимость от параметра x [135-138].

65

Для нахождения распределения заряженных дефектов на границе раздела фаз необходимо рассчитать общий скачок потенциала между фазами, который служит граничным условием для уравнения (3.3). Согласно формуле (3.4), скачок потенциала равен разности работ выхода контактирующих фаз Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и LiF. Работа выхода, в свою очередь, равна разности потенциала ионизации и энергии Ферми относительно максимума валентной зоны. Для расчета скачка потенциала использовались экспериментальные и расчетные данные, приведенные в Таблице 3.1.

x	<i>μ<sub>Li</sub></i> , э <b>B</b>	LiF		Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			$\Delta \varphi, \mathbf{B}$	
		<i>Е<sub><i>F</i></sub>, эВ</i>	<i>IP</i> , эВ	<i>W</i> , эВ	<i>Е</i> <sub><i>F</i></sub> , эВ	<i>IP</i> , эВ	<i>W</i> , эВ	
0	-4.25 [133]	1.75		10	-	-	8 [139]	3.1
		[92]		4.9				
0.5	-4.04 [133]	1.96	6.65	1.01	8 53	7 52	2.83	
		[92]		1.09	1.01	0.55	1.52	
1	-3.3 [133]	2.7 [92]		3.95	0.98 [140]	7.57	6.59	2.64

Таблица 3.1. Работа выхода W, потенциал ионизации IP, энергия Ферми  $E_F$  относительно максимума валентной зоны, химический потенциал лития  $\mu_{Li}$  и падение потенциала  $\Delta \varphi$  на границе раздела.

Для LiF рассчитанный потенциал ионизации составил 6,65 эВ. Чтобы рассчитать потенциал ионизации LiF, в данной работе были вычислены плотность состояний суперъячейки со свободными поверхностями вдоль направления (100) (см. Рис. 3.5) и распределение электростатического потенциала в суперъячейке, чтобы определить вакуумный уровень (Рис. 3.4). Таким образом, отрицательный потенциал ионизации IP был рассчитан как максимум валентной зоны относительно вакуумного уровня:

$$-IP = -E_{vacuum} + E_{VBM} \tag{3.5}$$

$$IP_{LIF} = E_{vacuum}^{LIF} - E_{VBM}^{LIF} = 1.665 - (-5.98) = 6.645 \text{ eV}$$
(3.6)



Рисунок 3.4. Электростатический потенциал в ячейке LiF вдоль оси Z



Рисунок 3.5. Плотность состояний в LiF после релаксации. Максимум валентной зоны определен на уровне -5,98 эВ относительно «нулевого» уровня VASP.

При изменении параметра *x* изменяется химический потенциал атомов лития, что влияет на энергию Ферми в LiF. В диссертации использовались экспериментальные значения химического потенциала  $\mu_{Li}$  относительно металлического Li для x = 0, 0, 5, 1 из работы [133]. Соответствующие значения энергии Ферми LiF были получены из вычислительной работы [92]. Таким образом, работа выхода LiF во время литирования катода уменьшается с 4,9 эВ при *x* = 0 до 3,95 эВ при *x* = 1 (Таблица 3.1).

 $E_F$ , *IP* и *W* для Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> были рассчитаны нами самостоятельно. Процесс расчета *IP* на примере LiF описан выше. Расчет энергии образования дефектов Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> производился методом Фрейсольдта, Нойгебауэра и Ван де Валле [141]. Предполагая, что положительно заряженный полярон  $\eta^+$  и дефект замещения Li-Mn<sup>-</sup> - доминирующие в Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, энергия Ферми  $E_F$  подбиралась как свободный параметр для обеспечения электронейтральности системы с учетом распределения этих дефектов (Рис. 3.5).



Рисунок 3.5. Энергия образования дефектов как функция энергии Ферми в Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Работа выхода электрона W в Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> рассчитывалась как разность IP и  $E_F$ . В случае Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> энергия Ферми была взята из работы [140]. Работа выхода  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> была взята из работы [139]. На рисунке 3.6 показаны рассчитанные значения W для катода, использованного в этом исследовании, в сравнении с экспериментальными значениями. Видно, что работа выхода Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> уменьшается примерно на 1,5 эВ, в то время как параметр x увеличивается от 0 до 1. Это изменение работы выхода с увеличением доли

интеркалированных ионов также экспериментально наблюдается для других материалов, таких как V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [142] и TiS<sub>2</sub> [143,144]. Важно отметить, что рассчитанные значения W завышены по сравнению с экспериментальными. Как будет показано далее, это не влияет на качественный вывод относительно диффузии ионов лития в слое LiF. Мы обнаружили, что скачок потенциала  $\Delta \varphi$ уменьшается при литировании катода. Он составляет 3,1 В, 2,83 В и 2,64 В при значениях x, равных 0, 0,5 и 1 соответственно (см. Таблицу 3.1). Согласно уравнению (4), положительная разность потенциалов между LiF и LMO обусловлена тем, что работа выхода LMO больше, чем у LiF. Формально уравнение (4) такое же, как и для контактной разности потенциалов между двумя металлами. Однако в случае металлов термодинамическое равновесие достигается путем обмена электронами, тогда как на границе фаз LMO/LiF оно достигается путем обмена ионами Li<sup>+</sup> при условии, что химические потенциалы атомов Li в двух фазах равны.



Рисунок 3.7. Изменение работы выхода Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с ростом параметра *x* согласно DFT-расчетам и экспериментам из работ [139,145–147].

#### 3.5 Структура двойного электрического слоя

Дополнительные параметры для расчета профиля потенциала и распределения концентрации доминирующих заряженных дефектов на границе фаз Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF, такие как диэлектрическая проницаемость, энергия образования дефектов и доля заполнения, показаны в Таблице 3.2.

В работе предполагается, что доминирующими заряженными дефектами в LiF являются вакансии лития и фтора  $V_{Li}^-$ ,  $V_F^+$  [29,92]. Как показано в [140], основными дефектами в LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> являются дырочный полярон  $\eta$ + и литиевый антисайт  $Li_{Mn}^-$ . Также предполагается, что те же дефекты являются доминирующими и в Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, но энергия образования дефектов для этого соединения была пересчитана нами.

Насколько нам известно, химия дефектов в  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> ранее не была подробно изучена, и доминирующие заряженные дефекты неизвестны. Для оценки энергии образования доминирующих дефектов в  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> мы использовали экспериментальное значение плотности носителей заряда в  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (n ~ 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>) [148]. Это оправдано, поскольку  $\gamma$ - и  $\lambda$ -фазы имеют одинаковую проводимость [149]. Поэтому мы неявно предполагаем, что основными дефектами в  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> являются электроны и дырки.

Фаза	3	Доминирущие заряженные дефекты	<i>E<sup>f</sup></i> , <b>э</b> B	<i>N</i> , см <sup>-3</sup>	Степень заполнения α
LiF	9.0 [150]	$V_{Li}^-, V_F^+,$	0.76 [29]	5.98·10 <sup>22</sup>	0.1 [92]
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.02 [140]	$Li_{Mn}^{-}, \eta^{+}$	0.32 [140]	$1.44 \cdot 10^{22}$	1
Li0.5Mn2O4	7.3†	$Li_{Mn}^{-}, \eta^{+}$	0.38	$0.72 \cdot 10^{22}$	1
λ-MnO <sub>2</sub>	68.1 [151]	<i>e</i> , <i>h</i>	0.371*	$2.88 \cdot 10^{22}$	1

Таблица 3.2. Диэлектрическая постоянная  $\varepsilon$ , максимальная плотность дефектов *N*, коэффициент заполнения  $\alpha$ , доминирующие заряженные дефекты

\*Энергия образования доминирующих дефектов в  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> была оценена на основе экспериментальной плотности носителей заряда в  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (n~10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>) [148] согласно уравнению  $E^f = kT \ln \frac{N}{n}$ . †Диэлектрическая проницаемость для Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> была рассчитана нами с помощью VASP, используя подход Гайдоша и соавторов [152]. и энергия их образования *E<sub>f</sub>*, используемые в данной работе для расчета структуры двойного слоя.



Рисунок 3.8. Распределение доминирующих заряженных дефектов на границе фаз Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF.

На Рис. 3.8 показано распределение доминирующих заряженных дефектов на границе раздела для различных значений параметра x. В фазе  $Li_xMn_2O_4$  слой пространственного заряда имеет относительно небольшую толщину около 100 нм, что объясняется высокой концентрацией заряженных дефектов в объеме ~ $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. В распределении отрицательных дефектов вблизи поверхности наблюдается плато шириной порядка нескольких ангстрем, где достигаются максимально возможные концентрации  $Li_{Mn}^-$ .

Слой пространственного заряда в LiF имеет значительную толщину ~100 мкм. Это связано с высокой энергией образования дефектов 0,76 эВ (таблица 2). Это приводит к низкой концентрации заряженных дефектов в объеме ~10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>. Профиль концентрации положительных дефектов не
зависит существенно от параметра x и достигает максимума вблизи поверхности, где он составляет около 10% от атомной плотности F в объеме. Однако концентрация  $V_{Li}^-$  в двойном слое очень мала. Для вакансионного механизма диффузии коэффициент диффузии пропорционален концентрации литиевых вакансий [153]:

$$D = D_0 \left(\frac{C_{V_{Li}}}{C_{Li}}\right) \exp\left[-\frac{E}{kT}\right],$$
(3.7)

где *D*<sub>0</sub> – константа материала, *E* – барьер диффузии.

Как показано на Рис. 3.2, барьер диффузии достигает объемных значений уже на расстоянии двух атомных слоев от границы раздела фаз ( $z \approx$ 4 Å) и не зависит от расстояния. Таким образом, зависимость коэффициента диффузии от расстояния от поверхности при z > 4 Å определяется профилем концентрации вакансий лития:  $D_{Li}(z) / D^{bulk} = \frac{C_{V_{Li}}(z)}{C_{V_{Li}}^{bulk}}$ . Из Рис. 3.8 (правая ось) видно, что коэффициент диффузии ионов Li<sup>+</sup> уменьшается по мере приближения к поверхности интерфейса LMO/LiF. На расстоянии примерно 10 Å от поверхности коэффициент диффузии на 12 порядков ниже, чем в объеме. Это делает практически невозможным пересечение интерфейса для ионов Li<sup>+</sup>. Качественно аналогичный эффект наблюдался в твердотельных аккумуляторах на границе катод-твердый электролит [102,103].

Полученный результат показывает, что в случае КЭС, состоящего только из бездефектной фазы LiF, литий-ионный аккумулятор должен обладать низкой скорость заряда-разряда. В то же время большая ширина запрещенной зоны LiF (см. Рис. 3.5), подтверждает высокую эффективность этого материала в предотвращении разложения электролита, что должно повысить циклируемость аккумулятора.



Рисунок 3.9 Профили электрического потенциала на границе раздела Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF с логарифмической (а) и линейной (b) шкалами расстояний.

На рисунке 3.9 показаны профили электрического потенциала на границе раздела  $Li_xMn_2O_4/LiF$  для x = 0, 0,5 и 1. Во всех случаях потенциал устанавливался равным 0 при z = 0. Можно выделить несколько областей с различным поведением потенциала. Вблизи поверхности качественно потенциал изменяется квадратично с расстоянием, поскольку плотность заряда остается постоянной в этой области. На больших расстояниях наблюдается логарифмическая зависимость [92]. Эта область является самой длинной в фазе LiF. Еще дальше от поверхности логарифмическая зависимость превращается В экспоненциальную, аналогичную диффузионному слою в модели Гуи-Чепмена.

Как мы уже упоминалось ранее, при увеличении x от 0 до 1 скачок потенциала на границе раздела монотонно уменьшается. Однако доли скачка потенциала внутри каждой фазы в отдельности изменяются немонотонно. Скачок потенциала в LiF уменьшается при изменении x от 0 до 0,5, но увеличивается при дальнейшем росте x от 0,5 до 1. Это связано с изменением диэлектрической проницаемости и энергии образования дефектов  $E_f$  в фазе Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в процессе разряда. Это также приводит к немонотонному изменению концентрации вакансий лития вблизи поверхности. Из Рис. 3.8 видно, что наиболее затрудненный транспорт ионов лития через слой LiF наблюдается при полностью делитированном катоде, а максимальный коэффициент диффузии приходится на промежуточное значение x = 0,5. В фазе LiF при x = 0,5 и на расстоянии до интерфейса менее ~10 Å концентрация вакансий лития выше, чем при x = 0 и x = 1. Следовательно, наибольший коэффициент диффузии соответствует x = 0,5.

# 3.6. Ограничения расчетов. Обобщение на случай различных катодных материалов.

Стоит отметить, что в данной работе рассматривается контакт между полубесконечными фазами. Показано, что толщина двойного слоя в LiF очень велика (порядка 100 мкм) из-за малой объемной концентрации заряженных дефектов. В то же время толщина КЭС не превышает 20 нм [3,10,11]. Рассмотрение слоя LiF конечной толщины существенно усложняет задачу как с вычислительной точки зрения, так и с точки зрения физической модели, поскольку требует учета двойного электрического слоя на границе раздела LiF/электролит. Несмотря на это, положительная разница в работах выхода между фазами Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и LiF должна приводить к качественно схожему эффекту формирования области, обедненной вакансиями лития, вблизи поверхности катода даже в случае толщины КЭС в несколько нанометров.

Отметим также, что параметры, используемые для оценки падения потенциала на границе, содержат погрешности. Например, химический потенциал атомов лития в Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> варьируется от -3,8 до -3,3 эВ (относительно металлического Li) согласно различным экспериментам [133,154,155]. Переоценка рассчитанной работы выхода составляет от 0,4 до 1 эВ (рисунок 3.6). Таким образом, падение потенциала на интерфейсе Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF имеет широкий диапазон неопределенности от 1,3 до 2,9 В. Несмотря на это, качественная структура двойного слоя не меняется, а профили концентрации доминирующих дефектов изменяются только в узком слое в пределах нескольких нанометров от интерфейса (Рис. 2.10).



Рисунок 3.10. Диапазон распределений концентрация на границе фаз при *x* = 1. Сплошные линии соответствуют скачку потенциала в 2,9 В, штрихованные – скачку потенциала в 1,3 В.

Для обобщения качественных результатов этой работы на другие катодные материалы мы оценили падение потенциала на интерфейсе катод/LiF для низковольтных и высоковольтных катодных материалов, таких как LiCoO<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> [156]. Здесь для оценок использовались только экспериментальные значения работы выхода и химического потенциала лития для катодных материалов (рисунки 3.11 (а) и (b)). Для LiF использовалась расчетная зависимость работы выхода от химического потенциала лития из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных (см. Таблицу 3.1 и Дополнительные материалы в [92]). Как видно из рисунка 3.11 (с), несмотря на значительную неопределенность для LiCoO<sub>2</sub> и LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, во всех случаях падение потенциала между LiF и катодом положительно. Таким образом, для всех рассмотренных катодных материалов будет наблюдаться обеднение вакансиями лития в LiF и затрудненный транспорт ионов Li<sup>+</sup> через интерфейс.



Рисунок 3.11. Экспериментальные значения работ выхода (а) и химического потенциала лития (b) для различных катодных материалов LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> согласно работам [133,139,145–147,154,155,157–166]; (c) –

диапазон возможных значений разности потенциалов между LiF и катодом, оцененный с использованием данных (а) и (б).

Таким образом, результаты показывают, что идеальный монокристалл LiF, как предельный случай обогащенного LiF KЭC, не является хорошим выбором для дизайна интерфейса, поскольку не обеспечивает быстрый транспорт Li<sup>+</sup>. Вероятно, нанокристаллическая мозаичная структура богатого LiF KЭC с большим количеством границ зерен является важным аспектом, обеспечивающим быстрый транспорт ионов к поверхности катода [167,168]. Согласно Рамасубраманьяну и соавторам, самая быстрая диффузия Li наблюдается для границ зерен LiF/Li<sub>2</sub>O по сравнению с LiF/LiF и Li<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O [169]. Поверхность LiF (001) также является путем с высокой диффузией [22]. В этом контексте стоит упомянуть работу Пана и соавторов [101], которые породемонстрировали увеличение ионной проводимости на интерфейсе LiF/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из-за образования слоя пространственного заряда, обогащенного заряженными дефектами, который опосредует транспорт лития. Решеточная диффузия в LiF также может быть усилена двухвалентными примесями, поскольку они увеличивают концентрацию вакансий лития [170,171]. К таким примесям могут относиться переходные металлы Co, Ni, Mn [172], которые входят в состав катодных материалов и, вероятно, попадают в решетку LiF в результате процесса растворения на стадии формирования слоя. Одновалентные примеси в LiF также улучшают ионную проводимость, снижая диффузионный барьер [171].

Отметим также, что в данной работе предполагается, что структура исследуемой интерфазы остается неизменной. Это позволило выявить новые аспекты транспорта Li<sup>+</sup>, связанные с образованием слоя пространственного заряда на границе раздела. В то же время, хотя обогащенный LiF KЭC замедляет процессы деградации, такие как растворение металла [5, 22, 23], выделение кислорода [5, 14] и разложение электролита, он не устраняет их полностью. Таким образом, в действительности интерфейс катод/КЭС не является абсолютно стабильным. В процессе циклирования как КЭС, так и катод претерпевают непрерывные структурные и химические изменения. Что касается материала катода, можно наблюдать его растрескивание [173,174] и переход в структуру каменной соли [175,176]. Изменения толщины, структуры и состава КЭС показаны в работах [10,177]. Все эти аспекты влияют на транспорт лития через интерфейс катод/КЭС в течение срока службы батареи и должны стать предметом будущих теоретических исследований.

#### 3.7 Выводы к главе 3

- При переносе иона Li<sup>+</sup> из модельного катодно-электролитного слоя LiF в катод LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по вакансионному механизму не наблюдается аномальных миграционных барьеров на границе раздела фаз, способных замедлить процесс интеркаляции.
- В состоянии термодинамического равновесия между LiF и Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> возникает положительный скачет электрического потенциала, убывающий

с 3.1 В до 2.6 В при изменении стехиометрического коэффициента *x* от 0 до 1.

- 3. Положительного скачка электрического потенциала между LiF и катодом LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к формированию области пространственного заряда с низкой концентрацией литиевых вакансий в фазе LiF вблизи поверхности катода, что замедляет транспорт лития через катодно-электролитный слой. Результат обобщен на случай катодных материалов LiCoO<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>.
- 4. Сделан вывод, что поликристаллическая структура с множественными границами зерен и неорганическими включениями других фаз, а также наличие примесей, ускоряющих объемную диффузию в LiF, критически важно для обеспечения высокой ионной проводимости КЭС, насыщенного LiF.

Представленные в Главе 3 результаты опубликованы в статье:

 Chekushkin P.M., Nikitina V.A., Kislenko S.A. Modeling of lithium ion transport at the Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF interface // Solid State Ionics. 2025. V. 420. P. 116766.

# Глава 4. Интеркаляция ионов в гексацианоферраты железа и меди

Данная глава посвящена исследованию интеркаляции ионов различной природы (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H) в дефектные гидрированные гексацианоферраты железа (ГЦФЖ) и меди (ГЦФМ). Актуальность связана с созданием дешевых постлитий-ионных аккумуляторов на водных электролитах. Основной акцент главы сделан на исследование проблемы интеркаляции Mg<sup>2+</sup>, которая заключается в экспериментально противоречивых данных относительно возможности интеркаляции магния в гексацианоферраты из водных растворов [36].

В главе выполнен поиск энергетически оптимальных структур ГЦФЖ и ГЦФМ после интеркаляции ионов K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H, представлены данные об изменении параметров решетки, выполнен расчет потенциалов интеркаляции. Предложено термодинамическое объяснение невозможности интеркаляции магния из водных электролитов. Подтверждена гипотеза о преимущественной интеркаляции протонов из водных магний-содержащих электролитов, предложенная Никитиной и соавторами [36].

#### 4.1 Атомные структуры моделируемых систем.

В данной работе моделировались дефектные кубические структуры со стехиометрией  $Fe[Fe(CN)_6]_{3/4}$  и  $Cu[Fe(CN)_6]_{3/4}$  (Рис. 1). Стехиометрия ГЦФМ отличается от экспериментально установленной  $Cu[Fe(CN)_6]_{2/3}$  [178], поскольку ее моделирование требует построения увеличенной расчетной ячейки и сопряжено с существенными вычислительными сложностями. Ранее в литературе также моделировалась ячейка со стехиометрией  $Cu[Fe(CN)_6]_{3/4}$  [179].

Атомы металлов соединены между собой лигандами -CN- (Рис. 4.1(а)). В элементарной ячейке содержалось три атома Fe, имеющих химическую связь с атомами C, (обозначены желтым на Рис. 3.1 (а)) и четыре атома Fe или

Си, связанных с атомами N (обозначены синим на Рис. 3.1 (а)). Таким образом, при интеркаляции, например, одного иона K<sup>+</sup> в данную расчетную ячейку образуется структура со стехиометрией K<sub>1/4</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3/4</sub> или K<sub>1/4</sub>Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3/4</sub>. Структуры содержали полость в центре (вакансию комплекса Fe(CN)<sub>6</sub>), заполненную водой. В полости находилось 14 молекул воды в соответствии с экспериментальными данными [180,181] (Рис. 3.1 (б)). Шесть молекул координированы атомами железа в структуре ГЦФЖ или атомами меди в структуре ГЦФМ; восемь свободных молекул воды по одной в каждом из малых кубов, сформированных атомами металлов. Число атомов в системе составляло 85.



Рисунок 4.1. (а) – Визуализация металл-органического каркаса ГЦФЖ (ГЦФМ); цифрами I, II и III обозначены стартовые положения интеркалированных ионов K<sup>+</sup> или Mg<sup>2+</sup>, рассмотренные в работе; (б) – структура воды в полости, представляющая собой 6 координированных и 8 свободных молекул H<sub>2</sub>O.

#### 4.2 Протокол DFT расчетов

Расчеты производились с помощью вычислительного пакета Vienna Ab Initio Package (VASP) [182] в трехмерных периодических граничных условиях. Использовалось обобщенное градиентное приближение с поправкой Хаббарда (GGA+U) [183] для учета сильной корреляции d-электронов железа и меди с функционалом плотности PBE [72]. Значения  $U_{eff}$  полагались равными 3.0 эВ для атомов Cu и 1.0 эВ для атомов Fe [105]. Использовалась k-сетка Монхорста-Пака 4×4×4, критерий сходимости электронной подсистемы составлял 10<sup>-6</sup> эВ; сходимость ионной подсистемы контролировалась силовым критерием в 0,05 эВ/А на атом. Энергия обрезания плоских волн составляла 780 эВ.

#### 4.3 Метод расчета потенциала интеркаляции

Для расчета потенциала интеркаляции в моделируемые кристаллические структуры внедрялись ионы с образованием соединений с общей формулой  $A_x B[Fe(CN)_6]_{3/4} \cdot (\frac{14-n}{4}) H_2 0$ , где A – ион K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> или H<sup>+</sup>, B – атом Fe или Cu, n \_ количество молекул воды, вытесненных ИЗ кристалла интеркалированными ионами, х – варьируемый параметр, характеризующий степень разряда катодного материала. Использованная в расчетах ячейка такова (Рис. 4.1), что один интеркалированный ион соответствует параметру  $x = \frac{1}{4}$ , два интеркалированных иона –  $x = \frac{1}{2}$ . Средний равновесный потенциал катода относительно металлического анода при изменении количества внедренных ионов от значения  $x_1$  до  $x_2$  определяется изменением свободной энергии системы  $\Delta G$  [184]:

$$\langle V \rangle = -\frac{\Delta G}{(x_2 - x_1)zF} \tag{4.1}$$

где z – заряд интеркалированного иона (1 или 2), *F* постоянная Фарадея.

При расчете изменения свободной энергии ( $\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$ ) использовался общепринятый подход, при котором вкладами  $P\Delta V$  и  $T\Delta S$  пренебрегалось, а изменение свободной энергии  $\Delta E$  рассчитывалось при температуре 0 К (см. обзоры [185,186]). Методы учета конечной температуры при расчетах потенциала интеркаляции на основе DFT моделирования приведены в [28]. Таким образом, потенциал относительно металлического анода определялся согласно следующему соотношению:

$$\langle V \rangle = -\frac{E_{x_2} - E_{x_1} - (x_2 - x_1)E_M + n\mu_{H_2O}}{(x_2 - x_1)zF}$$
(4.2)

 $E_{x_1}$  и  $E_{x_2}$  – энергии моделируемых систем, полученных из DFT-расчетов после оптимизации (включая размер и геометрию ячейки), Е<sub>М</sub> – энергия атома К или Mg в решетке металла, также полученная из DFT-расчетов,  $\mu_{H_2O}$  – химический потенциал молекулы H<sub>2</sub>O в жидкой фазе при нормальных условиях. В случае К, для расчета энергии Е<sub>М</sub> моделировалась объемно центрированная решетка металлического калия, в случае Mg – гексагональная После решетка металлического магния. оптимизации решеток С использованием того же функционала электронной плотности РВЕ, рассчитывалась энергия, приходящаяся на один атом металла, аналогичном работам [187,188]. Для удобства сравнения с экспериментом значения, полученные по формуле (4.2), пересчитывались относительно стандартного водородного электрода сравнения (СВЭ). При этом использовались стандартные электродные потенциалы металлов  $V_{K/K^+}$  и  $V_{Mg/Mg^{2+}}$ относительно СВЭ (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Используемые в расчетах значения.

Е <sub>Н20</sub> , эВ	$\Delta H^{evap}_{H_20},$ 3B	<i>TS<sub>H20</sub></i> , эВ	µ <sub>H20</sub> , эВ	Ек, эВ	$E_{Mg}$ , $\Im \mathbf{B}$	$V_{Mg/Mg^{2+}}, B$	$V_{K/K^+}$ , B
-14.22	0.424 [189]	0.217 [189]	-14.43	-1.02	-1.57	-2.36 [190]	-2.924 [190]

Расчет химического потенциала молекулы воды производился методом по «водяному пару» [191]:

$$\mu_{H_2O} = E_{H_2O} - \Delta H_{H_2O}^{evap} + TS_{H_2O}$$
(4.3)

где  $E_{H_2O}$  – полученная в DFT расчете энергия одной молекулы воды в кубической ячейке объемом 15×15×15 A<sup>3</sup>,  $\Delta H_{H_2O}^{evap}$  и  $S_{H_2O}$  экспериментальные значения энтальпии парообразования и энтропии воды (Таблица 4.1). Расчет потенциала интеркаляции протонов в исследуемые структуры производился относительно стандартного водородного электрода согласно соотношению [192,193]:

$$\langle V \rangle = -\frac{E_{x_1} - E_{x_2} - \frac{(x_2 - x_1)}{2}\mu_{H_2}}{(x_2 - x_1)F} - 0.059pH$$
 (4.4)

где  $\mu_{H_2}$ - химический потенциал водорода при стандартных условиях, вычисленный по методике, описанной в работе [192]. Потенциал интеркаляции, согласно формуле (4.4), имеет зависимость от *pH*, что отражает зависимость химического потенциала протонов в водном электролите от *pH*.

#### 4.4 Расчетные значения потенциалов интеркаляции

Полученные в расчетах периоды решеток ГЦФЖ и ГЦФМ составляют 10.22 Å и 10.28 Å соответственно, что согласуется с экспериментом в пределах ошибки 1.5 % [36].

Сложность расчета потенциала интеркаляции в гидратированные гексоцианоферраты состоит в том, что система свободно обменивается водой с внешним резервуаром (водным раствором электролита). При интеркаляции ионов неизвестное количество молекул воды может быть вытеснено из решетки. Наиболее энергетически выгодное положение иона в решетке также неизвестно. Для поиска наиболее выгодных конфигураций рассматривалось несколько стартовых положений иона: центр полости (положение I на Рис. 3.1 (а)), центр грани малого куба (положение II), центр малого куба (положение III). В первом случае количество молекул воды оставалось неизменным. Во втором случае рассматривался как вариант без удаления воды, так и с удалением ближайшей молекулы. В третьем случае удалялась одна ближайшая молекула воды.

Таблица 4.2. Энергии всех рассмотренных ячеек после оптимизации.

Конфигурация	Энергия ячейки после оптимизации, эВ				
Пустая ячейка ГЦФЖ	-548.540				

К в поз. I, n=0, ГЦФЖ	-551.061
К в поз. II, n=0, ГЦФЖ	-551.149
К в поз. II, n=1, ГЦФЖ	-536.706
К в поз. III, n=1, ГЦФЖ	-536.235
Мд в поз. I, n=0, ГЦФЖ	-549.479
Мд в поз. II, n=0, ГЦФЖ	-551.131
Мд в поз. II, n=1, ГЦФЖ	-535.948
Мд в поз. III, n=1, ГЦФЖ	-535.923
Пустая ячейка ГЦФМ	-533.657
К в поз. I, n=0, ГЦФМ	-538.302
К в поз. II, n=0, ГЦФМ	-538.777
К в поз. II, n=1, ГЦФМ	-523.966
К в поз. III, n=1, ГЦФМ	-524.268
Мд в поз. I, n=0, ГЦФМ	-540.534
Мд в поз. II, n=0, ГЦФМ	-538.614
Мд в поз. II, n=1, ГЦФМ	-523.794
Мд в поз. III, n=1, ГЦФМ	-523.966
2K, n=2, ГЦФМ	-514.647
Н у своб. воды, ГЦФМ	-538.699
Н у коорд. воды, ГЦФМ	-538.550
2Н у своб. воды, ГЦФМ	-543.447
2Н у коорд. воды, ГЦФМ	-543.729
2Н у своб. и коорд. воды,	-542.931
ГЦФМ	



Рисунок 4.2. Энергия образования различных конфигураций интеркалированных ионов  $K^+$  (а),  $Mg^{2+}$  (б) и  $H^+$  (в) в ГЦФМ в зависимости от стехиометрического параметра *x*. Конфигурации 2К и 2Н подразумевают интеркаляцию двух ионов соответствующего типа. На подрисунке (в) дополнительно пояснено изначальное положение  $H^+$  - у свободной или у координированной молекулы воды.



Рисунок 4.3. Энергия образования различных конфигураций итнеркалированных ионов  $K^+$  (а),  $Mg^{2+}$  (б) в ГЦФЖ в зависимости от стехиометрического параметра *x*.

Таблица 4.3. Параметры оптимизированных ячеек с одним интеркалированным ионом.

Конфигурация\Параметр	a, Å	b, Å	c, Å	<i>a</i> , °	β, °	γ, °
ГЦФЖ без интеркалатов, n=0	10.21	10.24	10.20	87.46	89.34	90.95
К в позиции II, n=0, ГЦФЖ	10.29	10.27	10.06	87.33	90.95	91.39
Мд в позиции II, n=0, ГЦФЖ	10.15	10.32	10.20	87.79	90.26	87.94
ГЦФМ без интеркалатов, n=0	10.74	10.05	10.05	87.80	91.10	90.91
К в позиции II, n=0, ГЦФМ	10.44	10.31	10.38	89.58	90.01	90.34
Мд в позиции I, n=0, ГЦФМ	10.14	9.95	10.01	90.59	92.31	89.83
Н у своб. воды, ГЦФМ	9.97	11.10	10.036	89.30	89.73	91.36

В Таблице 4.2 указаны энергии всех рассмотренных ячеек после 4.2 Ha Рис. И 4.3 оптимизации. показаны энергии образования оптимизированных исследованных конфигураций В зависимости от стехиометрического коэффициента х для ГЦФМ и ГЦФЖ соответственно. На Рис. 4 показаны визуализации энергетически наиболее выгодных структур с одним ионом. Видно, что наиболее выгодная структура зависит как от типа гексоцианоферрата, так и внедренного иона. В ГЦФМ ион Mg<sup>2+</sup> располагается в центре полости (Рис. 4.4 (в)), тогда как в ГЦФЖ ближе к центру грани малого куба (Рис. 4.4 (д)). Ион К<sup>+</sup> в обоих случаях располагается в центре грани малого куба (Рис. 4.4 (б) и 4.4 (г)). Интересно, что все найденные структуры не предполагают выход молекул воды из полости. Рассмотренные варианты с выходом одной молекулы воды менее энергетически выгоды.

Для ГЦФМ также моделировалась интеркаляция протонов. Протон в водном растворе ассоциирует с молекулой воды с образованием иона  $H_3O^+$ , имеющий близкий с молекулой  $H_2O$  размер. Поэтому, в данной работе при внедрении протона считалось, что количество молекул воды в решетке не меняется. Системы с присоединенным протоном к координированной и свободной воде имеют близкие энергии (Рис. 4.2 (в)). Однако более стабильна система с ионом  $H_3O^+$  на месте свободной воды (Рис. 4.4 (а)).

B Таблице 4.3 приведены параметры оптимизированных ячеек, изображённых на Рис. 4.4. Согласно эксперименту, гексацианоферраты железа и меди имеют кубическую структуру (группа симметрии Fm-3m); фазовые переходы при интеркаляции K<sup>+</sup> не наблюдаются [36]. В данной работе в процессе оптимизации не накладывались ограничения на симметрию ячейки. В связи с этим, не наблюдается точного совпадения длин векторов ячейки, и углы не являются точно прямыми. Аналогичный эффект наблюдался в других расчетных работах, посвященных моделированию гексацианоферратов [107,109]. Однако, разница длин векторов ячеек для исследованных систем не превышает 2%, а отклонение от прямых углов не превышает 3%. Исключение составляет структура на Рис. 4.4а, полученная после интеркаляции протона, для которой вектор b на ~10% больше векторов a и c (см. Таблицу 4.3). В этом случае можно говорить об образовании тетрагональной фазы. Предположительно это может быть связано с образованием иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, который существенно перестраивает сеть водородных связей в водной подсистеме. Вероятно, по этой же причине наблюдается существенное отклонение цепочек атомов Cu-N-C-F от линейной структуры. Двухзарядный ион Mg<sup>2+</sup> на Рис. 4.4 (д)) ближе притягивает к себе соседнюю молекулу воды

и сильнее изменяет положение соседних лигандов -CN- по сравнению с однозарядным ионом K<sup>+</sup> на Рис. 4.4 (б) и 4.4 (г)).

При интеркаляции ионов размер ячеек менялся не более, чем на 1%. Это существенно меньше, чем в классических катодных материалах для Li-ионных аккумуляторов типа LiCoO<sub>2</sub> [194], что указывает на более высокий ресурс катодных материалов на основе аналогов берлинской лазури.





Рисунок 4.4. Найденные энергетически наиболее выгодные структуры с интеркалированным ионом  $H^+(a)$ ,  $K^+(6)$  и  $Mg^{2+}(B)$  в ГЦФМ и  $K^+(\Gamma)$ ,  $Mg^{2+}(д)$  в ГЦФЖ.

На Рис. 4.5 (а) показаны расчетные и экспериментальные зависимости равновесного потенциала интеркаляции различных ионов от параметра x для ГЦФМ. Расчетный профиль для K<sup>+</sup> хорошо согласуется с экспериментом. Характерный потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> составляет порядка 0.3 B, что находится в области электрохимической стабильности воды. Однако

потенциал интеркаляции протонов имеет существенно более положительные значения порядка 1 В. Как показано в работах [65,66], это должно приводить к интеркаляции преимущественно H<sup>+</sup> из водных магний-содержащих электролитов, что подтверждает выводы работы [36]. Расчетный профиль равновесного потенциала катода при интеркаляции H<sup>+</sup> в ГЦФМ также хорошо согласуется с результатами измерений в работе [36].

На Рис. 4.5 (б) показаны расчетные потенциалы интеркаляции ионов в ГЦФЖ. Для K<sup>+</sup> V ~ 1.6 В (относительно CBЭ). Для Mg<sup>2+</sup> потенциал интеркаляции имеет сильно отрицательное значение порядка -1.9 В, что меньше анодного предела стабильности воды, который составляет 0 В при pH = 0 и -0.83 В при pH = 14 [195]. Таким образом, интеркаляция магния из водных растворов в ГЦФЖ неосуществима.



Рисунок 4.5. Зависимости равновесного потенциала интеркаляции различных ионов от параметра *х* для ГЦФМ (а) и ГЦФЖ (б).

#### 4.5 Выводы к главе 4

 Показано, что наиболее стабильная структура интеркалата зависит как от типа гексацианоферрата, так и интеркалированного иона. В дефектном гидрированном гексацианоферрате меди Mg<sup>2+</sup> занимает центр вакансии комплекса Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sup>+</sup> располагается в центре грани малого куба, итеркалированный протон образует ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на месте одной из свободных молекул воды. Для исследованных стехиометрических составов интеркаляция ионов не сопровождается деинтеркаляцией молекул воды.

- 2. Материалы ГЦФЖ и ГЦФМ претерпевают малые изменения параметра решетки при интеркаляции ионов (не более 1%), что указывает на высокие показатели циклируемости.
- 3. Для ГЦФЖ потенциал итнеркаляции Mg<sup>2+</sup> имеет сильно отрицательное значение порядка -1.9 В (относительно СВЭ), что лежит вне области электрохимической стабильности воды и делает интеркаляцию магния невозможной.
- 4. Для ГЦФМ потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> лежит в области стабильности воды, однако имеет более отрицательное значение, по сравнению с протон, что свидетельствует о преимущественной интеркаляции H<sup>+</sup> из водных растворов, образующихся в результате диссоциации воды.

Представленные в Главе 4 результаты опубликованы в статье:

• Чекушкин П.М., Кисленко В.А., Кисленко С.А. DFT-моделирование интеркаляции ионов в гексацианоферраты железа и меди // Теплофизика высоких температур. 2025. Т.63. №3.

#### Заключение

В настоящей работе с помощью метода молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности проведено теоретическое исследование термодинамических и кинетических аспектов интеркаляции ионов различной природы (Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>) в различные катодные материалы (LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3/4</sub>, Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3/4</sub>), актуальные для приложений.

Получены следующие результаты:

- 1. Показано, что профиль свободной энергии интеркаляции ионов в LiCoO<sub>2</sub> из электролитов на основе воды и пропиленкарбоната содержит два энергетических барьера, первый из которых связан с частичной десольватацией иона при его переносе из объема электролита в адсорбированное состояние на поверхности катода, второй – с переносом через межфазную границу и внедрением иона в междоузлие катода. Барьер десольватации составляет 0.25 эВ и 0.45 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно. Барьер внедрения в катод составляет 0.2 эВ и 0.1 эВ в воде и пропиленкарбонате соответственно.
- 2. Установлено, что при переносе иона Li<sup>+</sup> через модельный катодноэлектролитный слой LiF и встраивании в катод LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> миграционные барьеры не превышают объемные значения для фазы LiF. В предположении термодинамического равновесия между контактирующими фазами предсказано формирование положительного скачка электрического потенциала между LiF и LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что приводит к существенному снижению концентрации вакансий Li<sup>+</sup> в LiF вблизи катода и замедляет ионный транспорт. Результат обобщен на случай катодных  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ И  $LiCoO_2$ . Сделан материалов вывод, что поликристаллическая структура с множественными границами зерен и неорганическими включениями других фаз, а также наличие примесей,

ускоряющих объемную диффузию в LiF, критически важно для обеспечения высокой ионной проводимости КЭС, насыщенного LiF.

3. Найдены наиболее стабильные положения катионов  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $H^+$  в дефектном гидрированном гексацианоферрате меди: Mg<sup>2+</sup> занимает центр вакансии комплекса Fe(CN)<sub>6</sub>, К<sup>+</sup> располагается в центре грани малого куба, итеркалированный протон образует ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на месте одной из свободных молекул воды. Дано объяснение невозможности интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в АБЛ 1) потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в ИЗ водных электролитов: гексацианоферрат железа меньше катодного предела стабильности воды; 2) потенциал интеркаляции Mg<sup>2+</sup> в гексацианоферрат меди лежит в области стабильности воды, однако имеет более отрицательное значение по протоном, сравнению с что указывает преимущественную на интеркаляцию протонов из водных Mg-содержащих растворов.

## Перечень сокращений и обозначений

- МД молекулярная динамика.
- DFT теория функционала электронной плотности.
- КЭС катодно-электролитный слой.
- АБЛ аналог берлинской лазури.
- МОК металл-органические каркасы.
- ТЭС твердый электролитный слой.
- LMO катодный материал LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- ГЦФЖ гексацианоферрат железа.
- ГЦФМ гексацианоферрат меди.
- СВЭ стандартный водородный электрод.

### Список литературы

- Aksyonov D.A., Nikitina V.A. Charge transfer through interfaces in metal-ion intercalation systems // Comprehensive Inorganic Chemistry III. Elsevier, 2023. P. 128–171.
- Zhang J., Wang P., Bai P., Wan H., Liu S., Hou S., Pu X., Xia J., Zhang W., Wang Z., Nan B., Zhang X., Xu J., Wang C. Interfacial Design for a 4.6 V High-Voltage Single-Crystalline LiCoO 2 Cathode // Adv. Mater. 2022. Vol. 34, № 8. P. 2108353.
- 3. Zhang G., Chang J., Wang L., Li J., Wang C., Wang R., Shi G., Yu K., Huang W., Zheng H., Wu T., Deng Y., Lu J. A monofluoride ether-based electrolyte solution for fast-charging and low-temperature non-aqueous lithium metal batteries // Nat. Commun. 2023. Vol. 14, № 1. P. 1081.
- Nikitina V.A., Zakharkin M.V., Vassiliev S.Yu., Yashina L.V., Antipov E.V., Stevenson K.J. Lithium Ion Coupled Electron-Transfer Rates in Superconcentrated Electrolytes: Exploring the Bottlenecks for Fast Charge-Transfer Rates with LiMn 2 O 4 Cathode Materials // Langmuir. 2017. Vol. 33, № 37. P. 9378–9389.
- Zang X.-F., Chen F., Jiang Y., Su M., Deng R., Li T. Effects of different elements based electrolyte additives on the performance and interfacial chemistry of highvoltage LiCoO2/artificial graphite pouch cell // J. Power Sources. 2023. Vol. 580. P. 233447.
- Feng Z., Guo L., Liu X., Li W., Zhang R., Wang D., Zhang W., Zheng W. Stabilizing the Lithium-Rich Manganese-Based Oxide Cathode via Regulating a CEI Film // ACS Appl. Energy Mater. 2024. Vol. 7, № 7. P. 2791–2799.
- 7. Cherkashinin G., Nikolowski K., Ehrenberg H., Jacke S., Dimesso L., Jaegermann W. The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte–cathode interface impacted by the electrochemical cycling: X-ray photoelectron spectroscopy investigation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 35. P. 12321.
- Nagarajan S., Weiland C., Hwang S., Balasubramanian M., Arava L.M.R. Depth-Dependent Understanding of Cathode Electrolyte Interphase (CEI) on the Layered Li-Ion Cathodes Operated at Extreme High Temperature // Chem. Mater. 2022. Vol. 34, № 10. P. 4587–4601.
- Meng F., Zhang H., Xiong X., Li X., Wu R., Han Q., Qin B., Yuan B., Hu R. Revealing the Subzero-Temperature Electrochemical Kinetics Behaviors in Ni-Rich Cathode // Small. 2024. Vol. 20, № 1. P. 2304806.
- Hwang J., Jang H. Evolution of Solid Electrolyte Interphase during Cycling and Its Effect on Electrochemical Properties of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, № 1. P. A103–A107.
- 11. Di L., Yufang C., Weiwei S., Wei X., Shuaiyu Y., Shiqiang L., Lanlan Z., Yanshuang Z., Tianyan Y., Peitao X., Chunman Z. Cathode Electrolyte Interface Engineering by Gradient Fluorination for High-Performance Lithium Rich Cathode // Adv. Energy Mater. 2023. Vol. 13, № 34. P. 2301765.

- 12. Kobayashi S., Uchimoto Y. Lithium Ion Phase-Transfer Reaction at the Interface between the Lithium Manganese Oxide Electrode and the Nonaqueous Electrolyte // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 27. P. 13322–13326.
- 13. Yamada I., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Lithium-ion transfer on a LixCoO2 thin film electrode prepared by pulsed laser deposition—Effect of orientation- // J. Power Sources. 2007. Vol. 172, № 2. P. 933–937.
- 14. Jow T.R., Marx M.B., Allen J.L. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 5. P. A604–A612.
- 15. Nakayama N., Nozawa T., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z., Kikuchi K. Interfacial lithium-ion transfer at the LiMn2O4 thin film electrode/aqueous solution interface // J. Power Sources. 2007. Vol. 174, № 2. P. 695–700.
- 16. Mizuno Y., Okubo M., Hosono E., Kudo T., Zhou H., Oh-ishi K. Suppressed Activation Energy for Interfacial Charge Transfer of a Prussian Blue Analog Thin Film Electrode with Hydrated Ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and Mg<sup>2+</sup>) // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 21. P. 10877–10882.
- 17. Haruyama J., Ikeshoji T., Otani M. Analysis of Lithium Insertion/Desorption Reaction at Interfaces between Graphite Electrodes and Electrolyte Solution Using Density Functional + Implicit Solvation Theory // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 18. P. 9804–9810.
- 18. Pham T.A., Kweon K.E., Samanta A., Ong M.T., Lordi V., Pask J.E. Intercalation of Lithium into Graphite: Insights from First-Principles Simulations // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124, № 40. P. 21985–21992.
- 19. 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.
- 20. Ohwaki T., Ozaki T., Okuno Y., Ikeshoji T., Imai H., Otani M. Li deposition and desolvation with electron transfer at a silicon/propylene-carbonate interface: transition-state and free-energy profiles by large-scale first-principles molecular dynamics // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20, № 17. P. 11586–11591.
- 21. Li W., He Z., Jie Y., Huang F., Chen Y., Wang Y., Zhang W., Zhu X., Cao R., Jiao S. Understanding and Design of Cathode–Electrolyte Interphase in High-Voltage Lithium–Metal Batteries // Adv. Funct. Mater. 2024. P. 2406770.
- 22. Zheng J., Ju Z., Zhang B., Nai J., Liu T., Liu Y., Xie Q., Zhang W., Wang Y., Tao X. Lithium ion diffusion mechanism on the inorganic components of the solid–electrolyte interphase // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9, № 16. P. 10251–10259.
- 23. Tan J., Matz J., Dong P., Shen J., Ye M. A Growing Appreciation for the Role of LiF in the Solid Electrolyte Interphase // Adv. Energy Mater. 2021. Vol. 11, № 16. P. 2100046.
- 24. Li Z., Wang L., Huang X., He X. Unveiling the Mystery of LiF within Solid Electrolyte Interphase in Lithium Batteries // Small. 2024. Vol. 20, № 22. P. 2305429.

- 25. Zhu Y., He X., Mo Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, № 42. P. 23685–23693.
- 26. Pong W., Inouye C.S. Ultraviolet photoemission study of LiF // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1977. Vol. 11, № 2. P. 165–170.
- 27. Roy G., Singh G., Gallon T.E. The electron energy loss spectra of some alkali halides in the band gap region // Surf. Sci. 1985. Vol. 152–153. P. 1042–1050.
- 28. Pan J., Cheng Y.-T., Qi Y. General method to predict voltage-dependent ionic conduction in a solid electrolyte coating on electrodes // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91, № 13. P. 134116.
- 29. Yildirim H., Kinaci A., Chan M.K.Y., Greeley J.P. First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, № 34. P. 18985–18996.
- 30. Chen Y.C., Ouyang C.Y., Song L.J., Sun Z.L. Electrical and Lithium Ion Dynamics in Three Main Components of Solid Electrolyte Interphase from Density Functional Theory Study // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 14. P. 7044–7049.
- 31. Yoo H.D., Shterenberg I., Gofer Y., Gershinsky G., Pour N., Aurbach D. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6, № 8. P. 2265.
- 32. Ji D., Kim J. Trend of Developing Aqueous Liquid and Gel Electrolytes for Sustainable, Safe, and High-Performance Li-Ion Batteries // Nano-Micro Lett. 2024. Vol. 16, № 1. P. 2.
- 33. Yang Y., Zhou J., Wang L., Jiao Z., Xiao M., Huang Q., Liu M., Shao Q., Sun X., Zhang J. Prussian blue and its analogues as cathode materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn- and Al-ion batteries // Nano Energy. 2022. Vol. 99. P. 107424.
- 34. Wang R.Y., Wessells C.D., Huggins R.A., Cui Y. Highly Reversible Open Framework Nanoscale Electrodes for Divalent Ion Batteries // Nano Lett. 2013. Vol. 13, № 11. P. 5748–5752.
- 35. Sun X., Duffort V., Nazar L.F. Prussian Blue Mg□Li Hybrid Batteries // Adv. Sci. 2016. Vol. 3, № 8. P. 1600044.
- 36. Komayko A.I., Ryazantsev S.V., Trussov I.A., Arkharova N.A., Presnov D.E., Levin E.E., Nikitina V.A. The Misconception of Mg2+ Insertion into Prussian Blue Analogue Structures from Aqueous Solution // ChemSusChem. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 14, № 6. P. 1574–1585.
- 37. Matsuo Y., Inoo A., Inamoto J. Electrochemical intercalation of anions into graphite: Fundamental aspects, material synthesis, and application to the cathode of dual-ion batteries // ChemistryOpen. 2024. Vol. 13, № 8. P. e202300244.
- 38. Calvo E.J. Direct Lithium Recovery from Aqueous Electrolytes with Electrochemical Ion Pumping and Lithium Intercalation // ACS Omega. 2021. Vol. 6, № 51. P. 35213–35220.
- 39. Manfo Theodore A. Structural, electrical, and electrochemical studies of the olivine LiMPO4 (M=Fe, Co, Cr, Mn, V) as cathode materials for lithium-ion

rechargeable batteries based on the intercalation principle // Mater. Open Res. 2023. Vol. 2. P. 11.

- 40. Major D., Bano A. Computational Studies of Structure, Composition, and Electrochemical Behavior of Li-Ion Battery Components // ECS Meet. Abstr. 2023. Vol. MA2023-02, № 4. P. 568–568.
- 41. Yang B., Tamirat A.G., Bin D., Yao Y., Lu H., Xia Y. Regulating Intercalation of Layered Compounds for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis // Adv. Funct. Mater. 2021. Vol. 31, № 52. P. 2104543.
- 42. Aksyonov D.A., Nikitina V.A. Charge transfer through interfaces in metal-ion intercalation systems // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, 2021. P. B9780128231449000546.
- 43. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 6. P. 783–789.
- 44. Goodenough J.B., Mizushima K., Takeda T. Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. Vol. 19, № S3. P. 305.
- 45. Rozier P., Tarascon J.M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, № 14. P. A2490–A2499.
- 46. He Y.-B., Tang Z.-Y., Song Q.-S., Xie H., Xu Q., Liu Y.-G., Ling G.-W. The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO2 cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 480, № 1–2. P. 15–21.
- 47. Lagnoni M., Armiento G., Nicolella C., Bertei A. Intercalation in Li-ion batteries: thermodynamics and its relation to non-ideal solid-state diffusion // Prog. Energy. 2024. Vol. 6, № 2. P. 023002.
- 48. Malik M., Chan K.H., Azimi G. Review on the synthesis of LiNixMnyCo1-xyO2 (NMC) cathodes for lithium-ion batteries // Mater. Today Energy. 2022. Vol. 28. P. 101066.
- 49. Zhuang G.V., Chen G., Shim J., Song X., Ross P.N., Richardson T.J. Li2CO3 in LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 cathodes and its effects on capacity and power // J. Power Sources. 2004. Vol. 134, № 2. P. 293–297.
- 50. Jamil S., Fasehullah M. A Mini Review on Ni-rich Layered Oxide Cathode Materials // Mater. Innov. 2022. Vol. 2, № 8. P. 197–202.
- 51. El Kouihen F., Kharbouch Z., Faik A. Review—Advancements in Synthesis Methods for Nickel-Rich NCA Cathode Materials: Optimizing Synthesis Conditions and Their Impact on Electrochemical Performances for Next-Generation Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. 2023. Vol. 170, № 10. P. 100520.
- 52. Lu S., Tang L., Wei H., Huang Y., Yan C., He Z., Li Y., Mao J., Dai K., Zheng J. Single-Crystal Nickel-Based Cathodes: Fundamentals and Recent Advances // Electrochem. Energy Rev. 2022. Vol. 5, № 4. P. 15.

- 53. Thackeray M.M., Johnson P.J., De Picciotto L.A., Bruce P.G., Goodenough J.B. Electrochemical extraction of lithium from LiMn2O4 // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, № 2. P. 179–187.
- 54. Iskandar Radzi Z., Helmy Arifin K., Zieauddin Kufian M., Balakrishnan V., Rohani Sheikh Raihan S., Abd Rahim N., Subramaniam R. Review of spinel LiMn2O4 cathode materials under high cut-off voltage in lithium-ion batteries: Challenges and strategies // J. Electroanal. Chem. 2022. Vol. 920. P. 116623.
- 55. Joo H., Lee J., Yoon J. Short Review: Timeline of the Electrochemical Lithium Recovery System Using the Spinel LiMn2O4 as a Positive Electrode // Energies. 2020. Vol. 13, № 23. P. 6235.
- 56. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li / LiMn2 O 4 Cells // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 8. P. 2593–2600.
- 57. Marincaş A.-H., Goga F., Dorneanu S.-A., Ilea P. Review on synthesis methods to obtain LiMn2O4-based cathode materials for Li-ion batteries // J. Solid State Electrochem. 2020. Vol. 24, № 3. P. 473–497.
- 58. Thackeray M.M., Lee E., Shi B., Croy J.R. Review–From LiMn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> to Partially-Disordered Li<sub>2</sub> MnNiO<sub>4</sub>: The Evolution of Lithiated-Spinel Cathodes for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2022. Vol. 169, № 2. P. 020535.
- 59. Yi T.-F., Hao C.-L., Yue C.-B., Zhu R.-S., Shu J. A literature review and test: Structure and physicochemical properties of spinel LiMn2O4 synthesized by different temperatures for lithium ion battery // Synth. Met. 2009. Vol. 159, № 13. P. 1255–1260.
- 60. Reddy R.C.K., Lin X., Zeb A., Su C.-Y. Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives as Cathodes for Lithium-Ion Battery Applications: A Review // Electrochem. Energy Rev. 2022. Vol. 5, № 2. P. 312–347.
- 61. Xiao Y., Xiao J., Zhao H., Li J., Zhang G., Zhang D., Guo X., Gao H., Wang Y., Chen J., Wang G., Liu H. Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Battery Cathodes: A Review of Mechanistic Insights, Current Challenges, and Future Pathways // Small. 2024. Vol. 20, № 35. P. 2401957.
- 62. Palaganas M.S., Garcia J.S., Sanglay G.D.D., Sapanta L.M.E., Limjuco L.A., Ocon J.D. Can Prussian Blue Analogues be Holy Grail for Advancing Post-Lithium Batteries? // Batter. Supercaps. 2024. P. e202400280.
- 63. Hu Z., Zhang B., Zhang H., Ma Y. Optimizing Prussian Blue Analogues for Potassium-Ion Batteries: Advanced Strategies // Batter. Supercaps. 2025. Vol. 8, № 3. P. e202400448.
- 64. Ling Y., He B., Han L., Gong W., Chang C., Zhang Q. Two-electron redox chemistry enables potassium-free copper hexacyanoferrate as high-capacity cathode for aqueous Mg-ion battery // InfoMat. 2024. Vol. 6, № 6. P. e12549.
- 65. Asai M., Takahashi A., Tajima K., Tanaka H., Ishizaki M., Kurihara M., Kawamoto T. Effects of the variation of metal substitution and electrolyte on the electrochemical reaction of metal hexacyanoferrates // RSC Adv. 2018. Vol. 8, № 65. P. 37356–37364.
- 66. Gamaethiralalage J.G., Singh K., Sahin S., Yoon J., Elimelech M., Suss M.E., Liang P., Biesheuvel P.M., Zornitta R.L., De Smet L.C.P.M. Recent advances in

ion selectivity with capacitive deionization // Energy Environ. Sci. 2021. Vol. 14, № 3. P. 1095–1120.

- 67. Huang Y., Luo Y., Wang B., Wang H., Zhang L. Crucial Roles of Ethyl Methyl Carbonate in Lithium-Ion and Dual-Ion Batteries: A Review // Langmuir. 2024. Vol. 40, № 22. P. 11353–11370.
- 68. Xu J. Critical Review on cathode–electrolyte Interphase Toward High-Voltage Cathodes for Li-Ion Batteries // Nano-Micro Lett. 2022. Vol. 14, № 1. P. 166.
- 69. Gauthier M., Carney T.J., Grimaud A., Giordano L., Pour N., Chang H.-H., Fenning D.P., Lux S.F., Paschos O., Bauer C., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Shao-Horn Y. Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 22. P. 4653–4672.
- 70. Chen Z., Liu H., Fan S., Zhang Q., Yuan C., Peng W., Li Y., Fan X. Inhibition of Vanadium Cathode Dissolution in Zinc-Ion Batteries on Thermodynamics and Kinetics by Guest Pre-Intercalation // Adv. Energy Mater. 2024. Vol. 14, № 25. P. 2400977.
- 71. Li Y., Liu G., Che J., Chen L., Wang X., Wang G., Lei L., Hou J., Li S., Wang J., Xu Y., Zhao Y. Review on layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Degradation mechanisms, modification strategies, and applications // Interdiscip. Mater. 2025. Vol. 4, № 1. P. 24–51.
- 72. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
- 73. Borodin O., Bedrov D. Interfacial Structure and Dynamics of the Lithium Alkyl Dicarbonate SEI Components in Contact with the Lithium Battery Electrolyte // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 32. P. 18362–18371.
- 74. Jorn R., Raguette L., Peart S. Investigating the Mechanism of Lithium Transport at Solid Electrolyte Interphases // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124, № 30. P. 16261–16270.
- 75.Raguette L., Jorn R. Ion Solvation and Dynamics at Solid Electrolyte Interphases: A Long Way from Bulk? // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 6. P. 3219–3232.
- 76. Baba T., Sodeyama K., Kawamura Y., Tateyama Y. Li-ion transport at the interface between a graphite anode and Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solid electrolyte interphase: *ab initio* molecular dynamics study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22, № 19. P. 10764–10774.
- 77. Bhandari A., Gupta P.K., Bhattacharya J., Pala R.G.S. Higher Energy Barrier for Interfacial Li-Ion Transfer from EC/LiPF 6 Electrolyte into (010) LiFePO 4 Cathode Surface than Bulk Li-Ion Diffusion within Both Cathode and Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, № 13. P. A2966–A2972.
- 78. Tiurin O., Solomatin N., Auinat M., Ein-Eli Y. Atomic layer deposition (ALD) of lithium fluoride (LiF) protective film on Li-ion battery LiMn1.5Ni0.5O4 cathode powder material // J. Power Sources. 2020. Vol. 448. P. 227373.
- 79. Bai P., Ji X., Zhang J., Zhang W., Hou S., Su H., Li M., Deng T., Cao L., Liu S., He X., Xu Y., Wang C. Formation of LiF-rich Cathode-Electrolyte Interphase by

Electrolyte Reduction // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. Vol. 61, № 26. P. e202202731.

- 80. Thapaliya B.P., Borisevich A.Y., Meyer H.M., Sun X., Bridges C.A., Dai S. Conformal LiF Stabilized Interfaces via Electrochemical Fluorination on High Voltage Spinel Cathodes (≈4.9 V) for Lithium-Ion Batteries // Adv. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 9, № 32. P. 2201600.
- 81. Liu J., Yuan B., He N., Dong L., Chen D., Zhong S., Ji Y., Han J., Yang C., Liu Y., He W. Reconstruction of LiF-rich interphases through an anti-freezing electrolyte for ultralow-temperature LiCoO 2 batteries // Energy Environ. Sci. 2023. Vol. 16, № 3. P. 1024–1034.
- 82. Ishfaq H.A., Cruz Cardona C., Tchernychova E., Johansson P., Dominko R., Drvarič Talian S. Enhanced performance of lithium metal batteries via cyclic fluorinated ether based electrolytes // Energy Storage Mater. 2024. Vol. 69. P. 103375.
- 83. Scipioni R., Isheim D., Barnett S.A. Atomic Resolution Imaging of the Cathode-Electrolyte Interface on a LiMn 2 O 4 Electrode // ECS Meet. Abstr. 2019. Vol. MA2019-01, № 5. P. 555–555.
- 84. Roy B., Pal U., Simondson D., Nguyen C., Kerr B., Hocking R., Al-Masri D., Howlett P., Forsyth M., Kar M., MacFarlane D. Extreme fast charging and stable cycling of LiMn2O4 – Li4Ti5O12 lithium batteries by suppression of cathode phase changes. 2023.
- 85. Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam, Thị Nguyễn B.N., Thị Trương T.T., Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam, Trương Nguyễn N.N., Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Department of Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam, Van Nguyen H., Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Viet Nam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Ho Chi Minh City, Viet Nam, Trần M.V., Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Department of Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Viet Nam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Ho Chi Minh City, Viet Nam, Mỹ Loan Lê P., Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Department of Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam; Viet Nam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Ho Chi Minh City, Viet Nam. Evaluating the impact of additives and lithium salts on the performance of spinel cathode material LiMn2O4 // Sci. Technol. Dev. J. - Nat. Sci. 2021.
- 86.Krauss F.T., Pantenburg I., Roling B. Transport of Ions, Molecules, and Electrons across the Solid Electrolyte Interphase: What Is Our Current Level of Understanding? // Adv. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 9, № 8. P. 2101891.

- 87.Kulathuvayal A.S., Su Y. Ionic Transport through the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries: A Review from First-Principles Perspectives // ACS Appl. Energy Mater. 2023. Vol. 6, № 11. P. 5628–5645.
- 88. 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.
- 89. Chekushkin P.M., Merenkov I.S., Smirnov V.S., Kislenko S.A., Nikitina V.A. The physical origin of the activation barrier in Li-ion intercalation processes: the overestimated role of desolvation // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 372. P. 137843.
- 90. Ohba N., Ogata S., Asahi R. Hybrid Quantum-Classical Simulation of Li Ion Dynamics and the Decomposition Reaction of Electrolyte Liquid at a Negative-Electrode/Electrolyte Interface // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 15. P. 9673–9679.
- 91. Soto F.A., Marzouk A., El-Mellouhi F., Balbuena P.B. Understanding Ionic Diffusion through SEI Components for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Insights from First-Principles Calculations // Chem. Mater. 2018. Vol. 30, № 10. P. 3315–3322.
- 92. Swift M.W., Swift J.W., Qi Y. Modeling the electrical double layer at solid-state electrochemical interfaces // Nat. Comput. Sci. 2021. Vol. 1, № 3. P. 212–220.
- 93.Benitez L., Seminario J.M. Ion Diffusivity through the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164, № 11. P. E3159–E3170.
- 94. Spencer O.S., Plint C.A. Formation Energy of Individual Cation Vacancies in LiF and NaCl // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, № 1. P. 168–172.
- 95. Haven Y. The ionic conductivity of Li-halide crystals // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1950. Vol. 69, № 12. P. 1471–1489.
- 96. Gao B., Jalem R., Ma Y., Tateyama Y. Li<sup>+</sup> Transport Mechanism at the Heterogeneous Cathode/Solid Electrolyte Interface in an All-Solid-State Battery via the First-Principles Structure Prediction Scheme // Chem. Mater. 2020. Vol. 32, № 1. P. 85–96.
- 97. Seymour I.D., Aguadero A. Suppressing void formation in all-solid-state batteries: the role of interfacial adhesion on alkali metal vacancy transport // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9, № 35. P. 19901–19913.
- 98. Shi S., Qi Y., Li H., Hector L.G. Defect Thermodynamics and Diffusion Mechanisms in Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and Implications for the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 17. P. 8579–8593.
- 99. Zhang S., Northrup J. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67, № 17. P. 2339–2342.
- 100. De Souza R.A. The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO3 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11, № 43. P. 9939.

- 101. Pan J., Zhang Q., Xiao X., Cheng Y.-T., Qi Y. Design of Nanostructured Heterogeneous Solid Ionic Coatings through a Multiscale Defect Model // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 8. P. 5687–5693.
- 102. Yamada H., Oga Y., Saruwatari I., Moriguchi I. Local Structure and Ionic Conduction at Interfaces of Electrode and Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 4. P. A380–A385.
- 103. Haruyama J., Sodeyama K., Han L., Takada K., Tateyama Y. Space–Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery // Chem. Mater. 2014. Vol. 26, № 14. P. 4248– 4255.
- 104. Ling C., Chen J., Mizuno F. First-Principles Study of Alkali and Alkaline Earth Ion Intercalation in Iron Hexacyanoferrate: The Important Role of Ionic Radius // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 41. P. 21158–21165.
- 105. Targholi E., Mousavi-Khoshdel S.M., Rahmanifara M., Yahya M.Z.A. Cuand Fe-hexacyanoferrate as cathode materials for Potassium ion battery: A Firstprinciples study // Chem. Phys. Lett. 2017. Vol. 687. P. 244–249.
- 106. Jiang P., Shao H., Chen L., Feng J., Liu Z. Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 32. P. 16740–16747.
- 107. Wang X., Pandey S., Fullarton M., Phillpot S.R. Study of Incorporating Cesium into Copper Hexacyanoferrate by Density Functional Theory Calculations // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 43. P. 24273–24283.
- 108. Chen L., Shao H., Zhou X., Liu G., Jiang J., Liu Z. Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics // Nat. Commun. 2016. Vol. 7, № 1. P. 11982.
- 109. Guo X., Wang Z., Deng Z., Li X., Wang B., Chen X., Ong S.P. Water Contributes to Higher Energy Density and Cycling Stability of Prussian Blue Analogue Cathodes for Aqueous Sodium-Ion Batteries // Chem. Mater. 2019. Vol. 31, № 15. P. 5933–5942.
- 110. Mullaliu A., Aquilanti G., Conti P., Giorgetti M., Passerini S. Effect of Water and Alkali-Ion Content on the Structure of Manganese(II) Hexacyanoferrate(II) by a Joint Operando X-ray Absorption Spectroscopy and Chemometric Approach // ChemSusChem. 2020. Vol. 13, № 3. P. 608–615.
- 111. Sharifi-Asl S., Soto F.A., Nie A., Yuan Y., Asayesh-Ardakani H., Foroozan T., Yurkiv V., Song B., Mashayek F., Klie R.F., Amine K., Lu J., Balbuena P.B., Shahbazian-Yassar R. Facet-Dependent Thermal Instability in LiCoO<sub>2</sub> // Nano Lett. 2017. Vol. 17, № 4. P. 2165–2171.
- 112. Kim Y., Lee H., Kang S. First-principles and experimental investigation of the morphology of layer-structured LiNiO2 and LiCoO2 // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 25. P. 12874.
- 113. Lee S., Park S.S. Atomistic Simulation Study of Mixed-Metal Oxide (LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2) Cathode Material for Lithium Ion Battery // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 10. P. 6484–6489.

- 114. Silva L.B., Freitas L.C.G. Structural and thermodynamic properties of liquid ethylene carbonate and propylene carbonate by Monte Carlo Simulations // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2007. Vol. 806, № 1–3. P. 23–34.
- 115. Joung I.S., Cheatham T.E. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112, № 30. P. 9020–9041.
- 116. Bandura A.V., Kubicki J.D. Derivation of Force Field Parameters for TiO<sub>2</sub> -H<sub>2</sub> O Systems from ab Initio Calculations // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, № 40. P. 11072–11081.
- 117. Carravetta V., Monti S. Peptide-TiO<sub>2</sub> Surface Interaction in Solution by Ab Initio and Molecular Dynamics Simulations // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 12. P. 6160–6169.
- 118. Borodin O., Smith G.D., Bandyopadhyaya R., Byutner O. Molecular Dynamics Study of the Influence of Solid Interfaces on Poly(ethylene oxide) Structure and Dynamics // Macromolecules. 2003. Vol. 36, № 20. P. 7873–7883.
- Levin E.E., Vassiliev S.Yu., Nikitina V.A. Solvent effect on the kinetics of lithium ion intercalation into LiCoO2 // Electrochimica Acta. 2017. Vol. 228. P. 114–124.
- Vassiliev S.Y., Sentyurin V.V., Levin E.E., Nikitina V.A. Diagnostics of lithium-ion intercalation rate-determining step: Distinguishing between slow desolvation and slow charge transfer // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 302. P. 316–326.
- 121. Yamada I., Miyazaki K., Fukutsuka T., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Lithium-ion transfer at the interfaces between LiCoO2 and LiMn2O4 thin film electrodes and organic electrolytes // J. Power Sources. 2015. Vol. 294. P. 460– 464.
- 122. Jow T.R., Delp S.A., Allen J.L., Jones J.-P., Smart M.C. Factors Limiting Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics in Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165, № 2. P. A361–A367.
- 123. Shiiba H., Zettsu N., Nakayama M., Oishi S., Teshima K. Defect Formation Energy in Spinel LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4-δ</sub> Using Ab Initio DFT Calculations // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 17. P. 9117–9124.
- 124. Kitchaev D.A., Peng H., Liu Y., Sun J., Perdew J.P., Ceder G. Energetics of MnO 2 polymorphs in density functional theory // Phys. Rev. B. 2016. Vol. 93, № 4. P. 045132.
- 125. 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.
- 126. Li X., Wang J., Zhang S., Sun L., Zhang W., Dang F., Seifert H.J., Du Y. Intrinsic Defects in LiMn 2 O 4: First-Principles Calculations // ACS Omega. 2021. Vol. 6, № 33. P. 21255–21264.
- 127. Kim S., Aykol M., Wolverton C. Surface phase diagram and stability of (001) and (111) LiM n 2 O 4 spinel oxides // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 92, № 11. P. 115411.

- Sears G.W. Growth Poisoning of Lithium Fluoride from Aqueous Solutions // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33, № 4. P. 1068–1074.
- 129. Panahian Jand S., Kaghazchi P. The role of electrostatic effects in determining the structure of LiF-graphene interfaces // J. Phys. Condens. Matter. 2014. Vol. 26, № 26. P. 262001.
- 130. Momma K., Izumi F. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
- 131. Swift M.W., Swift J.W., Qi Y. Poisson-Fermi-Dirac Solution v1.0. Zenodo, 2021.
- 132. Swift M.W., Qi Y. First-Principles Prediction of Potentials and Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries // Phys. Rev. Lett. 2019. Vol. 122, № 16. P. 167701.
- 133. Goodenough J.B., Park K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 4. P. 1167–1176.
- 134. Kuwata N., Nakane M., Miyazaki T., Mitsuishi K., Kawamura J. Lithium diffusion coefficient in LiMn2O4 thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method // Solid State Ion. 2018. Vol. 320. P. 266–271.
- 135. Barker J., Pynenburg R., Koksbang R., Saidi M.Y. An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of LixCoO2 // Electrochimica Acta. 1996. Vol. 41, № 15. P. 2481–2488.
- 136. Van Der Ven A. Lithium Diffusion in Layered Li[sub x]CoO[sub 2] // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. Vol. 3, № 7. P. 301.
- 137. Kuwata N., Hasegawa G., Maeda D., Ishigaki N., Miyazaki T., Kawamura J. Tracer Diffusion Coefficients of Li Ions in Li x Mn 2 O 4 Thin Films Observed by Isotope Exchange Secondary Ion Mass Spectrometry // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124, № 42. P. 22981–22992.
- 138. Xia H., Meng Y.S., Lu L., Ceder G. Electrochemical Properties of Nonstoichiometric LiNi[sub 0.5]Mn[sub 1.5]O[sub 4-δ] Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, № 8. P. A737.
- 139. Young M.J., Schnabel H., Holder A.M., George S.M., Musgrave C.B. Band Diagram and Rate Analysis of Thin Film Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Formed by Electrochemical Conversion of ALD-Grown MnO // Adv. Funct. Mater. 2016. Vol. 26, № 43. P. 7895–7907.
- Hoang K. Understanding the electronic and ionic conduction and lithium over-stoichiometry in LiMn 2 O 4 spinel // J Mater Chem A. 2014. Vol. 2, № 43. P. 18271–18280.
- 141. Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J., Kresse G., Janotti A., Van De Walle C.G. First-principles calculations for point defects in solids // Rev. Mod. Phys. 2014. Vol. 86, № 1. P. 253–305.
- 142. Wu Q.-H. The utility of photoemission spectroscopy in the study of intercalation reactions // Surf. Interface Anal. 2006. Vol. 38, № 8. P. 1179–1185.

- 143. Tonti D., Pettenkofer C., Jaegermann W. Origin of the Electrochemical Potential in Intercalation Electrodes: Experimental Estimation of the Electronic and Ionic Contributions for Na Intercalated into TiS <sub>2</sub> // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 41. P. 16093–16099.
- 144. Jaegermann W., Pettenkofer C., Schellenberger A., Papageorgopoulos C.A., Kamaratos M., Vlachos D., Tomm Y. Photoelectron spectroscopy of UHV in situ intercalated Li/TiSe2. Experimental proof of the rigid band model // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 221, № 5–6. P. 441–446.
- 145. Paulraj V., Swami B., Kamala Bharathi K. Growth behavior, work function, and band gap tuning of nanocrystalline LiMn2O4 thin films // Appl. Phys. Lett. 2019. Vol. 115, № 9. P. 093901.
- 146. Song J., Hong B.-L., Zheng J., Lin P., Zheng M.-S., Wu Q.-H., Dong Q.-F., Sun S.-G. Electronic properties of LiMn2-x Ti x O4 // Appl. Phys. A. 2010. Vol. 98, № 2. P. 455–460.
- 147. Zhi J., Li S., Han M., Lou Y., Chen P. Unveiling Conversion Reaction on Intercalation-Based Transition Metal Oxides for High Power, High Energy Aqueous Lithium Battery // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8, № 32. P. 1802254.
- 148. Preisler E. Semiconductor properties of manganese dioxide // J. Appl. Electrochem. 1976. Vol. 6, № 4. P. 311–320.
- 149. Ghodbane O., Pascal J.-L., Favier F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO <sub>2</sub> -Based Electrochemical Supercapacitors // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. Vol. 1, № 5. P. 1130–1139.
- 150. Andeen C., Fontanella J., Schuele D. Low-Frequency Dielectric Constant of LiF, NaF, NaCl, NaBr, KCl, and KBr by the Method of Substitution // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2, № 12. P. 5068–5073.
- 151. Moalleminejad M., Chung D.D.L. Dielectric constant and electrical conductivity of carbon black as an electrically conductive additive in a manganese-dioxide electrochemical electrode, and their dependence on electrolyte permeation // Carbon. 2015. Vol. 91. P. 76–87.
- 152. Gajdoš M., Hummer K., Kresse G., Furthmüller J., Bechstedt F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 4. P. 045112.
- 153. Mehrer H. Diffusion in Solids. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. Vol. 155.
- 154. Kuwata N., Matsuda Y., Okawa T., Hasegawa G., Kamishima O., Kawamura J. Ion dynamics of the Li Mn2O4 cathode in thin-film solid-state batteries revealed by in situ Raman spectroscopy // Solid State Ion. 2022. Vol. 380. P. 115925.
- 155. Abiko H., Hibino M., Kudo T. Phase transition observed in potential– composition profiles of LixMn2O4 // J. Power Sources. 2003. Vol. 124, № 2. P. 526–532.
- 156. Santhanam R., Rambabu B. Research progress in high voltage spinel LiNi0.5Mn1.5O4 material // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 17. P. 5442–5451.

- 157. Schuld S., Hausbrand R., Fingerle M., Jaegermann W., Weitzel K. Experimental Studies on Work Functions of Li<sup>+</sup> Ions and Electrons in the Battery Electrode Material LiCoO <sub>2</sub>: A Thermodynamic Cycle Combining Ionic and Electronic Structure // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8, № 18. P. 1703411.
- 158. Ensling D., Cherkashinin G., Schmid S., Bhuvaneswari S., Thissen A., Jaegermann W. Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO 2 Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation // Chem. Mater. 2014. Vol. 26, № 13. P. 3948–3956.
- 159. Motzko M., Carrillo Solano M.A., Jaegermann W., Hausbrand R. Photoemission Study on the Interaction Between LiCoO <sub>2</sub> Thin Films and Adsorbed Water // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 41. P. 23407–23412.
- 160. Wei L., Tao J., Yang Y., Fan X., Ran X., Li J., Lin Y., Huang Z. Surface sulfidization of spinel LiNi0.5Mn1.5O4 cathode material for enhanced electrochemical performance in lithium-ion batteries // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 384. P. 123268.
- 161. Reimers J.N., Dahn J.R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li x CoO2 // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139, № 8. P. 2091–2097.
- 162. Garcia B., Farcy J., Pereira-Ramos J.P., Baffier N. Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO2 // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1179–1184.
- 163. Shimoda K., Murakami M., Takamatsu D., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. In situ NMR observation of the lithium extraction/insertion from LiCoO2 cathode // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 108. P. 343–349.
- 164. Lyu Y., Wu X., Wang K., Feng Z., Cheng T., Liu Y., Wang M., Chen R., Xu L., Zhou J., Lu Y., Guo B. An Overview on the Advances of LiCoO 2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. 2021. Vol. 11, № 2. P. 2000982.
- 165. Xie Y., Srinivasan V., Kaiya H., Takahashi K. Particle-Scale Path-Dependent Behavior of Li x Ni 0.5 Mn 1.5 O 4 Electrode in Li-Ion Batteries: Part I. Experimental Study // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, № 12. P. A2513– A2517.
- 166. Li Y., Shen X.-B., Guo S.-S., Ao D.-W., Li X.-P., Sun X.-F., Li W.-K., Xu X.-M., Zeng C.-S., Liu Z.-F., Gu Y.-J. Impacts of lithium content on structural and electrochemical properties of nanostructured high-voltage cathode material Li Ni0.5MnO4 (x = 0.96, 0.98, 1.0, 1.02, and 1.04) // Int. J. Electrochem. Sci. 2022. Vol. 17, № 11. P. 22117.
- 167. Heitjans P., Indris S. Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics // J. Phys. Condens. Matter. 2003. Vol. 15, № 30. P. R1257–R1289.
- 168. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals // Phys. Status Solidi B. 1992. Vol. 172, № 1. P. 41–51.
- 169. Ramasubramanian A., Yurkiv V., Foroozan T., Ragone M., Shahbazian-Yassar R., Mashayek F. Lithium Diffusion Mechanism through Solid– Electrolyte Interphase in Rechargeable Lithium Batteries // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 16. P. 10237–10245.

- 170. Pizzini S. Ionic conductivity in lithium compounds // J. Appl. Electrochem. 1971. Vol. 1, № 3. P. 153–161.
- 171. Yang N., Xu X.-Q., Zheng J.-X. Independent regulation of the lithium-ion conductivity of LiF using elemental doping: A first-principles study // Phys. Rev. Mater. 2024. Vol. 8, № 1. P. 015403.
- 172. Laj C., Bergé P. Étude par la méthode des thermocourants ioniques des propriétés des dipoles lacune-impureté dans le fluorure de lithium dopé // J. Phys. 1967. Vol. 28, № 10. P. 821–824.
- 173. Li B., Zhang F., Li C., Cui X., Li S., Gao C., Cai X., Yang K., Gao Y., Zhao D., Zhang N. Insights into the effects of coating and single crystallization on the rate performance and cycle life of LiNi0.9Mn0.1O2 cathode // J. Colloid Interface Sci. 2024. Vol. 672. P. 776–786.
- 174. Xue W., Huang M., Li Y., Zhu Y.G., Gao R., Xiao X., Zhang W., Li S., Xu G., Yu Y., Li P., Lopez J., Yu D., Dong Y., Fan W., Shi Z., Xiong R., Sun C.-J., Hwang I., Lee W.-K., Shao-Horn Y., Johnson J.A., Li J. Ultra-high-voltage Nirich layered cathodes in practical Li metal batteries enabled by a sulfonamide-based electrolyte // Nat. Energy. 2021. Vol. 6, № 5. P. 495–505.
- 175. Clément R.J., Lun Z., Ceder G. Cation-disordered rocksalt transition metal oxides and oxyfluorides for high energy lithium-ion cathodes // Energy Environ. Sci. 2020. Vol. 13, № 2. P. 345–373.
- 176. Cai X., Li S., Zhou J., Zhang J., Zhang N., Cui X. Mitigating chain degradation of lithium-rich manganese-based cathode material by surface engineering // Energy Storage Mater. 2024. Vol. 71. P. 103624.
- 177. Zhang J.-N., Li Q., Wang Y., Zheng J., Yu X., Li H. Dynamic evolution of cathode electrolyte interphase (CEI) on high voltage LiCoO2 cathode and its interaction with Li anode // Energy Storage Mater. 2018. Vol. 14. P. 1–7.
- 178. Ojwang D.O., Grins J., Wardecki D., Valvo M., Renman V., Häggström L., Ericsson T., Gustafsson T., Mahmoud A., Hermann R.P., Svensson G. Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 12. P. 5924–5934.
- 179. Wang X., Ta A.T., Quemerais S., Grandjean A., Zur Loye H.-C., Phillpot S.R. Incorporation of Alkali Ions into Hydrated Copper Hexacyanoferrate by Density Functional Theory Calculations // Chem. Mater. 2024. Vol. 36, № 14. P. 6731– 6739.
- 180. Herren F., Fischer P., Ludi A., Haelg W. Neutron diffraction study of Prussian Blue, Fe4[Fe(CN)6]3.xH2O. Location of water molecules and long-range magnetic order // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, № 4. P. 956–959.
- 181. Sharma V.K., Mitra S., Thakur N., Yusuf S.M., Juranyi F., Mukhopadhyay R. Dynamics of water in prussian blue analogues: Neutron scattering study // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 116, № 3. P. 034909.
- 182. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
- 183. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I*// Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44, № 3. P. 943–954.
- 184. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G., Cho K., Joannopoulos J. *Ab initio* study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, № 3. P. 1354–1365.
- 185. Liu C., Neale Z.G., Cao G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries // Mater. Today. 2016. Vol. 19, № 2. P. 109–123.
- 186. Urban A., Seo D.-H., Ceder G. Computational understanding of Li-ion batteries // Npj Comput. Mater. 2016. Vol. 2, № 1. P. 16002.
- 187. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. Ab initio calculation of the intercalation voltage of lithium-transition-metal oxide electrodes for rechargeable batteries // J. Power Sources. 1997. Vol. 68, № 2. P. 664–668.
- 188. Julien C., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Inorganics. 2014. Vol. 2, № 1. P. 132–154.
- Linstrom P. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database
  69. National Institute of Standards and Technology, 1997.
- 190. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 97th ed. / ed. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J. CRC Press, 2016.
- 191. Sai Gautam G., Canepa P., Richards W.D., Malik R., Ceder G. Role of Structural H<sub>2</sub> O in Intercalation Electrodes: The Case of Mg in Nanocrystalline Xerogel-V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> // Nano Lett. 2016. Vol. 16, № 4. P. 2426–2431.
- 192. Ozoliņš V., Zhou F., Asta M. Ruthenia-Based Electrochemical Supercapacitors: Insights from First-Principles Calculations // Acc. Chem. Res. 2013. Vol. 46, № 5. P. 1084–1093.
- 193. Lin H., Zhou F., Liu C.-P., Ozoliņš V. Non-Grotthuss proton diffusion mechanism in tungsten oxide dihydrate from first-principles calculations // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 31. P. 12280.
- 194. Laubach S., Laubach S., Schmidt P.C., Ensling D., Schmid S., Jaegermann W., Thißen A., Nikolowski K., Ehrenberg H. Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO2 and LiNiO2 upon Li intercalation and deintercalation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11, № 17. P. 3278.
- 195. Chatenet M., Pollet B.G., Dekel D.R., Dionigi F., Deseure J., Millet P., Braatz R.D., Bazant M.Z., Eikerling M., Staffell I., Balcombe P., Shao-Horn Y., Schäfer H. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments // Chem. Soc. Rev. 2022. Vol. 51, № 11. P. 4583–4762.