

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук **Ушаковой Елены Евгеньевны**
на тему: «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами»
по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

Одними из наиболее востребованных характеристик перезаряжаемых источников тока являются ёмкость и срок службы. Металлический литий является одним из наиболее ёмких анодных материалов, а интерфейс, образуемый при взаимодействии лития с электролитом, определяет долговечность аккумулятора. Несмотря на то, что эти объекты изучаются уже не первый десяток лет, задача формирования прочных, пластичных и стабильных интерфейсов на металлическом литии до сих пор не является решённой. В связи с этим, работа Ушаковой Е.Е., посвящённая исследованию реакционной способности лития по отношению к твердым и жидким электролитам, несомненно, отвечает критерию актуальности.

Научные задачи в диссертации Ушаковой Е.Е. поставлены на основании подробного литературного обзора, включающего 210 ссылок. Обзор отражает современное состояние исследований литиевого отрицательного электрода, жидких и твёрдых полимерных электролитов, а также интерфейсов, формирующихся на границе раздела между электродом и электролитом. Литературный обзор охватывает классификацию, достоинства, недостатки и особенности изучаемых в диссертации объектов исследования, содержит критерии, которыми руководствуются при выборе электролита для химических источников тока. В обзоре анализируются возможности и ограничения многочисленных методов исследования SEI, перечисляются и обобщаются предложенные модели SEI, а также детально рассматриваются подходы к стабилизации SEI. В заключительной части литературного обзора связываются нерешённые проблемы изучаемой области и задачи проводимого исследования.

Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на результатах, полученных при помощи внушительного комплекса электрохимических и инструментальных методов, их достоверность обеспечивается использованием современной приборной базы, контролем чистоты образцов и детальным сопоставлением полученных многочисленных данных между собой и с представленными в литературе. Результаты опубликованы в 6 статьях в рецензируемых изданиях, 3 из которых в Q1 журнале Applied Surface Science, имеют более 100 цитирований, что позволяет судить о высокой оценке работы со стороны научного сообщества. Стоит отметить многогранность проведённой работы, объектами изучения являются и литиевый электрод, и жидкие электролиты, и твёрдые полимерные электролиты. Интерфейс лития с электролитом является сложным объектом для изучения, при его исследовании *ex situ* он может вступить в реакцию с окружающей средой или быть механически повреждён, в связи с чем автором были применены *in situ* методы мониторинга процессов формирования SEI, что обуславливает новизну и высокую значимость работы.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела, а именно следующим её направлениям:

7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

11. Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций.

Несмотря на положительное впечатление от работы, возник ряд вопросов и комментариев:

1. На свойства литий-металлических батарей значительное влияние оказывает толщина, чистота, площадь и состав поверхности, а также другие характеристики литиевых электродов. В зависимости от цели эксперимента в работе были использованы как минимум два источника лития. В п. 2.2.4. описываются литиевые диски 20 мм толщиной 0.06 мм, MTI. В п. 2.2.7. описывается литиевая фольга (China Energy Lithium, ltd.). Из текста остаётся неясным, одинаковый ли источник лития был использован при изучении эволюции SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом спектроскопии импеданса в двухэлектродных ячейках (п. 2.2.5.) и методом циклической вольтамперометрии в трёхэлектродных ячейках (п. 2.2.6.). Насколько разным может быть SEI, образованный в этих экспериментах (п. 5.1.) и образованный в модельных экспериментах (п. 5.2.)?
2. В п. 3.1.1. на с. 81 уменьшение удельного сопротивления SEI связывается как с уменьшением толщины SEI, так и с изменением фазового состава SEI. Однако при дальнейшем обсуждении стабильности SEI во времени без наложения потенциала на с. 82 увеличение сопротивления связывается исключительно с толщиной SEI. Почему состав SEI не может изменяться со временем?
3. В п. 3.2.2. толщина SEI количественно рассчитывается с помощью метода нейтронной рефлектометрии для 0.1M LiClO₄ и 5M LiTFSI в пропилен карбонате, однако полученные значения не сравниваются с полученными другими методами, в связи с чем вопрос валидации значений толщин SEI остаётся открытым.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям,

установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ушакова Елена Евгеньевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 химия твердого тела.

Официальный оппонент:

PhD (признаваемый в РФ),
НАУЧНЫЙ СОТРУДНИК
кафедры электрохимии
Химического факультета
ФГБОУ ВПО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

ЗАХАРКИН Максим Валерьевич

21 июня 2024

Контактные данные:

тел.: 7(495)9393375, e-mail: maxim@elch.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
1.4.4 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3
Химический факультет ФГБОУ ВПО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»
тел.: 7(495)9393375, e-mail: maxim@elch.chem.msu.ru

Подпись сотрудника ФГБОУ ВПО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» М.В. Захаркина удостоверяю:



21 июня 2024