

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Рулева Алексея Антоновича
на тему: «Развитие морфологической нестабильности планарного слоя
лития при электроосаждении»
по специальностям 1.4.15 – «химия твердого тела» и 1.4.6 –
«электрохимия»

Диссертационная работа А.А. Рулева посвящена изучению процессов, связанных с электроосаждением металлического лития – потенциального материала для анодов литиевых аккумуляторов. Важнейшими характеристиками химических источников тока являются плотность запасаемой энергии и их удельная емкость: именно эти параметры определяют конкурентоспособность электротранспорта, а также время автономной работы портативных устройств. Наибольшую популярность сейчас приобрели литий-ионные аккумуляторы, которые являются непревзойденными лидерами по указанным характеристикам. На данный момент их удельная емкость практически достигла своего предела; одним из направлений, которые позволили бы существенно увеличить их удельную емкость, является переход к литий-металлическим системам. Самой серьезной проблемой, препятствующей такому переходу, является морфологическая нестабильность лития при его электроосаждении: литий имеет тенденцию к образованию рыхлых осадков, что приводит к необратимому снижению емкости. Причины такого поведения остаются не до конца ясными; данная работа посвящена изучению фундаментальных механизмов, лежащих в основе этого явления, в связи с чем актуальность рассматриваемой диссертации крайне высока.

Работа выполнена на хорошем методическом уровне с привлечением необходимых методов физико-химического анализа. Особого упоминания заслуживает то, что в работе уделяется большое внимание *operando* или *in*

situ методикам, что является чрезвычайно важным для исследования такого реакционноспособного материала, как металлический литий. В частности, была разработана методика нейтронной рефлектометрии для наблюдения за электроосаждением металлического лития. Достоверность работы также не вызывает сомнений, а ее научный уровень и обоснованность выводов подтверждается публикацией основных результатов исследования в ведущих рецензируемых тематических журналах, таких как *Applied Surface Science* и *J. Phys. Chem Letters*. Новизна работы заключается в ряде разработанных методик, а также в том, что впервые наблюдалось продолжительное планарное осаждение лития, и был предложен механизм, объясняющий такое поведение.

Текст работы написан хорошим языком с небольшим количеством опечаток и ошибок. Работа включает 4 главы, среди которых обзор литературы, и три главы, посвященные изучению различных факторов, которые могут влиять на морфологическую нестабильность слоя лития, каждая из которых включает методики и обсуждение результатов. С учетом разностороннего рассмотрения проблемы и широкого спектра применяемых методов выбранная структура кажется удачной.

Основные положения, выносимые на защиту, сформулированы в виде приведенных тезисов:

1. Массоперенос, связанный с неравномерной электромиграцией ионов лития, как и, предположительно, неравномерная диффузия, практически не оказывает влияния на морфологию осаждения лития.
2. Реакция лития с органическими карбонатами (пропиленкарбонат, этиленкарбонат) может протекать по двум различным механизмам: одноэлектронного восстановления, которое приводит к образованию нерастворимых алкилкарбонатов лития, которые составляют SEI, и двухэлектронного восстановления, которое

приводит к образованию алкоксидов лития, предположительно растворимых.

3. Использование высококонцентрированных электролитов приводит к образованию более тонкой и стабильной во времени пассивирующей пленки на литиевом аноде, однако такая пленка не приводит к подавлению морфологической нестабильности, которая связана лишь с качественным фактом наличия пленки SEI.
4. Продемонстрирована возможность продолжительного планарного осаждения лития и предложен механизм, обобщающий этот феномен с ростом литиевых вискеро́в. Этот механизм основывается на быстрой диффузии лития в пределах электрода (по границам зерен и поверхности) и встраивании атомов в границы зерен.

Среди положительных сторон работы следует отметить хорошую обзорную часть диссертационной работы, лаконичное изложение сложного материала, сочетающего уникальные эксперименты и теоретические модельные расчеты.

Несмотря на общее очень хорошее впечатление от работы, есть ряд вопросов и замечаний, сформулированных ниже:

1. Можно ли пояснить природу максимумов в фотоэлектронных спектрах углерода C1s в области 283 эВ (C5), которые рассматриваются как примесные? Судя по энергии связи C1s это должны быть карбиды?
2. Наблюдалась ли деструкция органических молекул карбонатов на поверхности лития под действием синхротронного облучения в XPS экспериментах. Подобные явления описаны в литературе, они могут протекать параллельно с химическим взаимодействием молекул с литием или стимулировать химические реакции. В любом случае они способны видоизменять спектры углерода C1s и кислорода O1s в зависимости от времени и интенсивности рентгеновского облучения.

3. Механизм формирования интерфейсных пассивирующих слоев (SEI) детально рассмотрен в диссертационной работе для случая контакта металлического лития с индивидуальными растворителями – пропиленкарбонатом (PC) и этиленкарбонатом (EC). В то же время, в реальных условиях электрохимической ячейки литий контактирует не с чистыми растворителями, а с растворами литиевых солей, и поэтому состав SEI и механизм его формирования существенно изменяются благодаря участию анионов. В частности, в работе изучено электроосаждение лития в растворах LiClO_4 в PC и LiTFSI в PC. При обсуждении результатов используются данные о толщине слоёв SEI, однако нет никаких сведений об их составе.

4. К сожалению, результаты DFT-расчетов, моделирующих реакции взаимодействия атомов лития с молекулами растворителя и представленные на рисунках 29 и 30, трудно оценивать из-за того, что на каждом рисунке приведены сразу две реакции с участием одного и двух атомов лития. Тем не менее, при детальном анализе этих результатов возникает ряд вопросов: 1). Любая схема оптимизации геометрии многоатомной системы во всех расчетных методах идет по пути уменьшения межатомных сил, что в большинстве случаев сопровождается монотонным уменьшением энергии, то есть соответствует "безбарьерным" реакциям. Тем не менее, в некоторых неэмпирических методах (например DMol3), уже при "прямой" оптимизации геометрии удается воспроизводить разрыв существующих межатомных связей и формирование новых. Согласно Рис.29 при использовании в работе метода Gaussian реакция $A \rightarrow B \rightarrow D$ идет через существенные барьеры, характеризуемые промежуточными структурами TS1 и TS2. При этом, переход от конфигурации A к B сопровождается разрывом одной C – O связи, а при переходе от B к D эта связь вновь появляется, но разрывается связь того же атома кислорода уже с другим атомом углерода. Столь "причудливая" схема реакции требует дополнительного обоснования. 2). При моделировании реакций с участием одного и двух атомов лития происходит

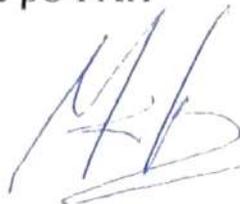
увеличение числа атомов в системе, в ней либо появляется второй атом металла, либо второй атом металла с еще одной молекулой растворителя. Любое увеличение числа атомов в системе сопровождается значительным изменением энергии системы, даже если никаких новых межатомных взаимодействий при этом не появляется. Не ясно, как этот факт учитывается при сравнении энергий конфигураций D, E, G и H с разным атомным составом. 3). Не ясно, что автор имеет в виду под поправкой на энергию "когезии лития". В полуэмпирических методах, использующих парные потенциалы, можно включать или выключать взаимодействия между атомами каких-то двух типов. Но в неэмпирических методах все межатомные взаимодействия в системе "автоматически" учитываются в её энергии. Это значит, что при больших $Li^+ - Li^+$ расстояниях найденные энергии включают кулоновское отталкивание между ними, а при уменьшении этих расстояний также включают энергию ковалентного взаимодействия между ними. Что в таком случае имеет в виду автор под учетом поправки 38 ккал/моль (стр.63)?

Вопросы и замечания не умаляют значимости и высокого качества проведенных в диссертационной работе исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.15 – «химия твердого тела» и 1.4.6 – «электрохимия» (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 приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Рулев А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – «химия твердого тела» и 1.4.6 – «электрохимия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Директор института химии твердого тела УрО РАН
Кузнецов Михаил Владимирович



12.10.2020

Контактные данные:

тел.: +7(343) 362-33-56, e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.21 – химия твердого тела

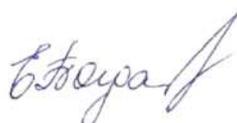
Адрес места работы:

620108, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
Институт химии твердого тела УрО РАН

тел.: +7(343) 362-33-56, e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

Подпись сотрудника Института химии твердого тела Кузнецова М.В.
удостоверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
КХН



Е.А. Богданова



12.10.2020