

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Кондратьевой Евгении
на тему: «Самодиффузия лития в металлических электродах»
по специальности 1.4.4 – Физическая химия**

Актуальность темы диссертационной работы Кондратьевой Евгении определяется необходимостью разработки энергоемких литий-ионных аккумуляторов, в которых используется металлический анод вместо традиционного графитового. Однако возникающие проблемы при использовании металлического анода в перезаряжаемых химических источниках тока (ХИТ) требуют развития подходов, направленных на решение проблемы непланарного осаждения лития.

Цель работы состояла в установлении влияния самодиффузии в металлических электродах (Li-, Na-аккумуляторов) на начальной стадии электроосаждения лития (натрия). Для ее достижения был использован комплексный подход, связанный с решением взаимодополняющих задач, направленных на определение параметров транспорта лития по межзеренным границам, выявления влияния точечных дефектов на транспорт лития в зерне, особенностей его самодиффузии вдоль границы литий–оксидный слой, а также микроструктуры электрода на процесс электроосаждения лития.

Научная новизна работы определяется следующими основными положениями, которые выносятся на защиту:

1. На формирование морфологии литиевых осадков существенное влияние оказывают процессы массопереноса в металлическом электроде.
2. Наклонные границы зерен играют ключевую роль на стадии планарного (компактного) осаждения лития. Увеличив суммарную емкость (площадь) наклонных границ зерен путем добавления примесей в структуру металлического электрода, можно продлить стадию планарного осаждения лития.
3. Коэффициент диффузии междоузельных дефектов в объеме кристаллических Li и Na убывает с ростом температуры, что связано со сложной структурой дефекта и специфическим характером движения.
4. Межзеренные границы с структурой кручения как для Li, так и для Na аморфны, а атомы на границе обладают высокой подвижностью.

5. Ионная проводимость интерфейса $\text{Li} - \text{Li}_2\text{O}$ достаточно высока, чтобы обеспечить латеральный транспорт атомов лития.

Комплексный подход и использование современных экспериментальных и теоретических методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**. Немаловажную роль в успешном проведении экспериментальных исследований сыграл тщательный анализ большого объема литературного материала, проведенный автором как в обзоре литературы диссертации, так и при обсуждении собственных результатов. Благодаря критическому анализу предыдущих исследований, автором обоснована **цель** исследования и сформулированы **задачи**, решение которых обеспечило ее достижение.

Теоретическая и практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется следующими результатами работы, включающими:

- данные по механизму переноса лития и натрия, определение коэффициентов их самодиффузии и энергии активации с учетом точечных дефектов в объеме и на границах зерен поликристаллического лития и натрия, а также по границе литий – оксидный слой;
- установление влияния массопереноса в металлическом электроде на морфологию электроосажденного лития, а также влияния микроструктуры электрода на морфологию осадков в процессе электроосаждения.

Одним из ключевых результатов является демонстрация возможности длительного осаждения лития без потери морфологической стабильности поверхности электрода. Таким образом, полученные результаты диссертационной работы могут быть использованы для целенаправленного улучшения характеристик литий-металлических аккумуляторов за счет стабилизации морфологии слоя лития при его электроосаждении.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском энергетическом институте (ТУ), Санкт-Петербургском государственном университете, а также в организациях, разрабатывающих литий-металлические ХИТ.

Материалы диссертационной работы представлены в пяти международных научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus и входящих в ядро РИНЦ, а также апробированы на всероссийских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 56 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 255 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, определены объекты исследования, указаны научная новизна работы, её практическая значимость и сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена рассмотрению литературных данных по пост-литий-ионным источникам тока, а также рассмотрению проблем использования в них литий-металлического электрода.

Во **второй главе** приводится экспериментальное исследование механизма образования и роста литиевых вискеро́в, а также анализируются факторы, влияющие на процесс электроосаждения лития.

Третья глава посвящена исследованию различных путей твердофазной диффузии лития и натрия.

В **заключении** работы сформулированы **выводы** на основе полученных экспериментальных результатов, что демонстрирует умение автора систематизировать и обобщать большой объем экспериментального материала.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Чем обусловлен выбор сплава Li-Ga при модификации структуры металлического лития (стр. 55)? Не рассматривали ли альтернативные варианты выбора интерметаллидов, например, Li-In?
2. С чем может быть связано проявление существенного различия между экспериментальными и расчетными данными (рис. 3.4, стр. 76) при определении коэффициентов самодиффузии лития в жидкой фазе при использовании потенциала группы N16?

3. Моделирование температурной зависимости коэффициента диффузии точечных дефектов в объеме Li и Na было проведено в температурном интервале 100-300К. Чем обусловлен выбор именно такого диапазона температур?
4. В разделе 3.4.4 (стр. 97) проведено моделирование зернограничной диффузии Li и Na под воздействие внешней силы. Сохранились бы полученные тенденции в условиях воздействия внешнего электрического поля при варьировании величины поляризующего напряжения?
5. Априори, при образовании Френкелевских пар дефектов концентрации образующихся вакансий и междоузельных атомов должны быть одинаковы. Чем обусловлено проявление различий на температурной зависимости концентрации дефектов Френкеля в объемном литии (рис. 3.21)? Были ли получены аналогичные зависимости в случае натрия?
6. На рис. 3.25 (стр. 106) приведена энергетическая диаграмма энтальпий образования дефектов в зависимости от уровня Ферми. Из приведенных обозначений не ясно, являются ли приведенные на нем дефекты электронейтральными или все же имеют свой эффективный заряд?
7. При оценке проводимости объемного оксида лития в модели идеального кристалла очень странно выглядит явно заниженная ее расчетная величина, которая должна быть выше экспериментальной с учетом того, что в реальных поликристаллических образцах, помимо объемной составляющей проводимости, присутствует также и зернограничный вклад.

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 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам) по направлению исследований: Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено 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 Кондратьева Евгения заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник отдела функциональных материалов для химических источников энергии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

Лысков Николай Викторович

05 февраля 2026 года

Контактные данные:

тел.: +7 (496) 522-16-14, e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – химия твердого тела

Адрес места работы:

142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

Тел.: +7 (496) 522-16-14; e-mail: e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Подпись Н.В. Лыскова заверяю.

Ученый секретарь Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН
доктор химических наук



Б.Л. Психа