

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

Диссертационная работа Кондратьевой Евгении посвящена изучению механизма формирования и роста литиевых (натриевых) осадков на поверхности металлического лития (натрия) в апротонном электролите при постоянной плотности тока. **Актуальность** данного исследования связана с разработкой аккумуляторов с металлическим литием или натрием в качестве отрицательного электрода (анода). Такие аккумуляторы имеют более высокую теоретическую удельную энергоемкость по сравнению с литий-ионными и натрий-ионными аккумуляторами за счет более высокой удельной теоретической емкости лития (натрия) по сравнению с удельной теоретической емкостью углеродных материалов при внедрении лития (натрия). Препятствия к коммерциализации аккумуляторов с металлическим литием (натрием) связаны с высокой химической активностью этих металлов, неравномерным осаждением металлических осадков на отрицательном электроде аккумулятора при его заряде, в результате чего аккумуляторы быстро теряют емкость и становятся непригодны к использованию. Неравномерное осаждение лития (натрия) в виде вискероов повышает риск короткого замыкания аккумулятора с металлическим анодом и возможность его воспламенения.

Диссертационная работа Е. Кондратьевой выполнена в лаборатории химических источников тока отдела динамики химических и биологических процессов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Для решения поставленных задач диссертантом были использованы разнообразные современные методы физико-химического и электрохимического исследования: гальваностатическая хронопотенциометрия; *in situ* оптическая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; растровая электронная микроскопия (в том

числе с дифракцией отраженных электронов; с фокусированным ионным пучком), а также компьютерное моделирование с использованием методов молекулярной динамики с применением силовых полей, полученных с помощью машинного обучения, и расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности, что обеспечивает высокую **надежность** полученных результатов. Согласованность полученных результатов с сопоставимыми литературными данными подтверждает **достоверность** полученных результатов.

Научная **значимость** и **новизна** диссертационной работы Е. Кондратьевой заключаются в установлении возможности значительного увеличения длительности планарного осаждения лития за счет увеличения суммарной емкости (площади) наклонных границ зерен путем добавления примесей в структуру металлического электрода.

Теоретическая и практическая значимость работы

По результатам моделирования определены параметры транспорта лития и натрия с учетом точечных дефектов в объеме и на границах зерен поликристаллического лития и натрия, а также по границе литий – оксид лития. Экспериментально установлено влияние массопереноса в металлическом электроде на морфологию электроосажденного лития. Показано, что размер зерен лития влияет на морфологию осадков в процессе электроосаждения, а именно, уменьшение размера зерен путем добавления примесей галлия увеличивает стадию планарного осаждения лития.

Структура и содержание работы

Материал диссертации изложен на 140 страницах и состоит из 7 разделов, включающих введение, литературный обзор, экспериментальное исследование, теоретическое моделирование, заключение, список используемых сокращений и список цитируемой литературы. Диссертационная работа содержит 56 рисунков и 15 таблиц. Список литературы включает 255 наименований. Основное содержание работы

изложено в 5 публикациях, в том числе 5 статьях (объемом 4,49 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки). Основные материалы диссертации неоднократно докладывались на российских и международных конференциях различного уровня.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, определены цель и основные задачи исследования.

В главе 1 (литературном обзоре) приведено описание различных типов современных химических источников, включая пост-литий-ионные аккумуляторы – литий-кислородные, литий серные, натрий-ионные и натрий-металлические аккумуляторы. Основной упор сделан на проблемы, связанные с применением металлического лития в качестве отрицательного электрода аккумуляторов, а именно – потеря морфологической стабильности поверхности электрода при электроосаждении и особенности роста литиевых осадков в виде вискеро́в. Описаны механические свойства поликристаллических лития и натрия; рассмотрены возможные механизмы пластической деформации и ее связь с самодиффузией.

В главе 2 описаны используемые материалы, экспериментальные методики, а также результаты по экспериментальному исследованию механизма образования и роста литиевых вискеро́в. На основе сопоставления результатов хронопотенциометрии, оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии доказано, что литий осаждается в двух формах: планарно с сохранением исходного рельефа поверхности и в виде нитевидных формирований (вискеро́в). Предложенный механизм осаждения позволил предложить один из возможных путей увеличения времени планарного осаждения лития – уменьшение среднего размера зерен путем добавления примеси галлия.

Третья глава описывает результаты теоретического моделирования самодиффузии в поликристаллических Li и Na и посвящена исследованию различных путей твердофазной диффузии: миграции точечных дефектов в объеме металла, диффузии по границам зерен металла и вдоль интерфейса Li-твердоэлектролитный слой (SEI). На примере моделирования интерфейса Li – Li₂O показано, что явления, связанные с границей металл-диэлектрик, в частности, нарушенная структура приграничного слоя и электростатическое взаимодействие заряженных дефектов со слоем металла, приводят к значительному увеличению концентрации дефектов в нескольких слоях непосредственно вблизи интерфейса. Результаты расчетов показали принципиальную возможность реализации механизма роста вискерообразных структур посредством поверхностной диффузии. Высокая скорость поверхностной диффузии подчеркивает важность SEI в формировании морфологии лития и натрия при его электроосаждении.

Заключение и выводы четко сформулированы, правильно отражают результаты экспериментального и теоретического исследований и адекватны поставленным задачам. Характеризуя диссертационную работу Евгении Кондратьевой целом, следует отметить, что в ней представлен очень обширный экспериментальный материал, который не только детально описан, но и тщательно проанализирован. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Работа написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена и хорошо проиллюстрирована.

В то же время, некоторые фрагменты диссертационной работы вызывают вопросы и замечания, перечень которых приведен ниже.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Целью работы являлось установление влияния самодиффузии в металлических электродах Li-, Na-аккумуляторов на начальной стадии электроосаждения лития (натрия), однако экспериментов с металлическим натрием проведено не было.

2. Не ясно, почему для экспериментов использовали электролит состава 0.1 M LiClO_4 в пропиленкарбонате. Такие электролиты не используются ни в коммерческих литий-ионных аккумуляторах, ни в разрабатываемых литий-серных и литий-кислородных аккумуляторах. Известно, что состав электролита, а также концентрация фоновой соли оказывают существенное влияние на состав образующейся SEI, которая в свою очередь оказывает влияние на формирование осадков щелочного металла.

3. При проведении математического моделирования исследовали только границу «литий–оксид лития», как пример границы «литий–неорганическое соединение». Однако известно, что SEI включает не только неорганические соединения щелочного металла, но и различные органические соединения.

4. В тексте диссертации встречаются мелкие недочеты:

- отсутствует расшифровка аббревиатур НЗХК и ФИП;
- не указана температура, при которой проводили эксперименты;
- не указано количество электролита в электрохимической ячейке;
- не указано влагосодержание электролита;

- при описании рис. 2.9 и в подрисуночной подписи к этому рисунку следовало использовать понятие потенциал, а не напряжение. Также следовало бы более подробно описать рис. 2.9 д, е.

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:

доктор химических наук, доцент, руководитель лаборатории процессов в химических источниках тока Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Кулова Татьяна Львовна

28.01.2026 г.

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.05 – Электрохимия

Адрес места работы:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31-4,
Федеральное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория процессов в химических источниках тока
Тел.: 8(495)955-45-93; e-mail: office@phyche.ac.ru.

Подпись д.х.н. Куловой Т.Л. заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

28.01.2026 г.


Н.А. Емельянова