

**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**

Диссертационная работа Кондратьевой Е. посвящена исследованию процессов, протекающих на отрицательном электроде металл-ионных аккумуляторов. Бурное развитие в настоящее время электротранспорта, робототехники, а также миниатюризация и повышение функциональности портативных электронных устройств, требуют создания более совершенных накопителей энергии. Одним из наиболее привлекательных путей повышения удельной энергии металл-ионных аккумуляторов остается переход к системам, использующим непосредственно металлический (литиевый или натриевый) электрод в качестве отрицательного электрода. Разработка соответствующих химических источников тока встречает существенные трудности, связанные с тем фактом, что на электрохимических границах раздела таких устройств протекает ряд нежелательных процессов, приводящих к понижению эффективности работы источников питания и часто вызывающих проблемы, связанные с безопасностью их использования. В частности, при электроосаждении металла возникают нитевидные образования – вискеры, рост которых приводит к существенному ухудшению электрохимических характеристик электрода, что ограничивает их практическое использование. В этой связи изучение и моделирование механизмов, влияющих на данный эффект, несомненно является крайне **актуальной задачей**, как с фундаментальной точки зрения для понимания процессов электроосаждения в целом, так и с практической точки зрения для усовершенствования металл-ионных

аккумуляторов и поиска прорывных технологий, повышающих удельную емкость данного вида накопителей энергии.

**Целью** диссертационной работы являлось изучение самодиффузии в металлических электродах (Li, Na) на начальной стадии электроосаждения металла. Выявление структурных особенностей при осаждении именно на начальной стадии важно для понимания процессов, приводящих к возникновению и разрастанию вискеро́в. В ходе работы решался ряд вопросов, связанных с микроструктурой электрода и ее влиянием на электроосаждение металла, включая определение транспортных характеристик лития в зерне, по межзеренным границам, а также на границе лития с оксидным слоем как основным компонентом переходного слоя твердого электролита (SEI). Наряду с экспериментальными исследованиями, включающими в себя анализ электрохимических характеристик и структурную характеризацию различными разновидностями микроскопии, проведено компьютерное моделирование диффузии методом молекулярной динамики (MD), в том числе с применением машинного обучения и расчетов теории функционала плотности (DFT). В работе дано детальное сравнение результатов различных моделей с экспериментальными данными.

Диссертационная работа Кондратьевой Е. изложена на 140 страницах текста, включая 58 рисунков и 15 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 255 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

В **Главе 1** приведён обзор литературы по теме диссертации. Наряду с представлением пост-литиевых источников тока описаны пути развития и проблемы, связанные с применением литий-металлического электрода, а именно – потери морфологической стабильности поверхности электрода при электроосаждении. Рассмотрены предлагаемые до сих пор механизмы неоднородного электроосаждения, а также возможные пути решения данной проблемы. Рассмотрены возможные механизмы пластической

деформации кристаллов лития и натрия и ее связь с самодиффузией. Описаны возможные механизмы самодиффузии в металлах. Обозначена важность детального описания механизма самодиффузии в литии. Обзор литературы является полным, широко охватывает тематику диссертации, не упуская при этом важных подробностей.

**Глава 2** – экспериментальная. В ней продемонстрировано, что имеет место два этапа осаждения лития. На начальном этапе «гладкого» электроосаждения появляются выступания границ кристаллитов с образованием мозаичного узора, что обусловлено выталкиванием зерен с наклонными внутренними границами за счет роста кристаллита путем внедрения атомов лития в границы зерен и роста механического напряжения. Когда исчерпывается зернограничная «емкость» по литию, на следующем этапе происходит непосредственно образование и рост вискероов за счет внедрения атомов лития в межзеренную границу и образования зародышей. На основе предложенного механизма в качестве электрода рассмотрен эвтектический сплав Li-Ga, где наблюдается существенно меньший размер зерна в сравнение с поликристаллическим Li. Как следствие, имеет место большая граница раздела с повышенной емкостью по литию. В результате стадия гладкого осаждения лития значительно продлевается.

**Глава 3** посвящена исследованию различных путей твердофазной диффузии Li и Na на основе компьютерного моделирования. Самодиффузия в объеме и по границам зерен моделировалась с помощью метода молекулярной динамики с применением различных силовых полей. С помощью метода DFT рассчитана энергия образования точечных дефектов в объеме. Проведен детальный анализ миграции междоузельного дефекта включая температурный эффект (диапазон 100 – 350 K). Смоделирована граница зерен металла и показано, что структура такой границы (область 3-5 слоев) преимущественно аморфна, а атомы в приграничной области существенно более подвижны в сравнении с объемом. Полученные оценки

коэффициентов диффузии для атомов на границе сравнимы со значениями для металла в жидком состоянии. Моделирование проведено также для диффузии на границах зерен металла под электрическим напряжением. Показано, что транспортные свойства границ зерен для обоих металлов близки. Вместе с тем, в натрии преобладает вакансионный механизм диффузии. Для лития потоки вакансий и междоузельных атомов близки, а преобладающим путем диффузии является поток по межзеренным границам. Также изучены транспортные свойства границы Li – SEI при переносе ионов лития вдоль этой границы. Для упрощения в качестве SEI брался оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , составляющий на практике преимущественную долю. Показано влияние слоя пространственного заряда, возникающего в оксиде лития, на электростатическое взаимодействие заряженных дефектов с металлом. Это приводит к притяжению заряженных дефектов к металлической поверхности, возникающее из-за наведенного заряда в металле, что является существенным фактором, снижающим энергию образования точечных дефектов вблизи границы. Даны оценки потоков, показывающие, что существенная доля осаждаемого металла может переноситься вдоль границы зерна. Предложенный механизм объясняет диффузию к границам зерен и формирование вискерообразования при электроосаждении движением атомов лития вдоль поверхности в приграничных слоях SEI.

В целом работа представляет собой законченное исследование с обоснованными выводами. Она имеет четко обозначенные мотивацию, цель и задачи. **Главным результатом** представленной работы, подтверждающим ее **научную значимость и новизну**, является тот факт, что на основе МД моделирования продемонстрирован механизм электроосаждения щелочного металла, который заключается на первом этапе в осаждении под пассивирующий слой посредством движения вдоль интерфейса металл-SEI к границам кристаллитов и диффузии по этим границам зерен вглубь электрода. Увеличение приграничной фазы

электрода за счет уменьшения размера зерна естественным образом приводит к удлинению планарного осаждения без образования морфологических неоднородностей в межзеренном пространстве, что подтверждено экспериментально на модельном сплаве Li-Ga. **Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием надежных современных методов исследования, внутренней согласованностью, а также согласованностью с данными литературы.

По материалам диссертационной работы Кондратьевой Е. опубликовано **5 статей** в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Работа имеет высокий уровень и научную значимость. Выполненный автором анализ литературы, применённые им методы и сделанные выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам. Автореферат полностью отражает основное содержание и выводы работы.

Научные результаты диссертации, а также разработанные в ней методические подходы могут быть в дальнейшем использованы для выполнения как фундаментальных, так и **прикладных исследований** в области разработки металл-ионных аккумуляторов повышенной емкости с металлическими анодами.

Отдавая должное качеству и значимости работы, следует отметить, что она не свободна от **недостатков**, которые, по сути, связаны с представлением материала.

1. В разделах 3.2.5. и 3.3.3 обсуждается выбор модели и силовые поля для моделирования Li и Na соответственно. Как результат, представлены свойства кристаллов, полученные МД-моделированием при использовании разных потенциалов в сравнении с экспериментальными данными и данными DFT-расчетов. Но представление результатов для Li и Na различается. Так, аналогичная по смыслу Таблица 10 для Na существенно ограничена по

представленным данным по сравнению с Таблицей 7 для Li. В чем причина? Имеются сложности для расчетов в случае Na?

2. Оценка относительного времени вычисления при использовании разных моделей. Стр. 75. Таблица 8. Не совсем ясен результат сравнения. Необходимо сформулировать более четкий вывод, что конкретно дало это сравнение, в том числе с практической точки зрения.
3. В экспериментальной главе 2 отмечается наличие и эволюция шероховатости поверхности электрода при электроосаждении металла. Также известно, что слой SEI не является однородным и имеет некоторую пористость. В то же время, представленное в главе 3 моделирование процессов диффузии предполагает ровные границы раздела. Насколько существенным может быть влияние структурной неоднородности границ раздела на полученные в работе результаты моделирования?

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 физико-математических наук  
начальник сектора,  
Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,  
Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ)

Авдеев Михаил Васильевич

26.01.2026

Контактные данные:  
Тел.: 8(496)216-26-74 Email: avd@nf.jinr.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:  
141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри,  
Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ), Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка  
Тел.: 8(496)216-26-74 Email: avd@nf.jinr.ru

Подпись сотрудника ЛНФ ОИЯИ Авдеева Михаила Васильевича удостоверяю:

Ученый секретарь ЛНФ ОИЯИ  
26.01.2026

А.Ю.Незванов