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»

Актуальность темы диссертационной работы Рулева А.А. определяется необходимостью повышения энергоемких характеристик литий-ионных аккумуляторов за счет применения литиевого отрицательного электрода в их составе. Однако возникающие проблемы при его использовании в перезаряжаемых химических источниках тока (ХИТ) требуют развития подходов к планарному или компактному осаждению лития.

Цель работы состояла в установлении механизма морфологической нестабильности планарного фронта кристаллизации лития при его электроосаждении. Для ее достижения был использован комплексный подход, связанный с решением взаимодополняющих задач, направленных на установление влияния процессов массопереноса в электролите на характер осаждения лития, изучение механизма формирования интерфейсных пассивационных слоев (solid electrolyte interphase, SEI) и характера влияния его свойств на морфологические особенности осажденного лития, а также оценку роли процессов, происходящих в объеме и на поверхности литиевого электрода на характер осаждения лития.

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

1. Электромиграциия ионов лития практически не оказывает влияния на морфологию его осаждения, при этом устранение электромиграционного массопереноса не приводит к осаждению лития в виде компактных и гладких слоев;

2. Установлены механизмы реакции лития с циклическими алкилкарбонатами (пропиленкарбонат, этиленкарбонат) и продукты их взаимодействия. Показано, что в составе SEI наблюдаются только продукты одноэлектронного восстановления, которое приводит к образованию нерастворимых алкилкарбонатов лития.
3. Использование высококонцентрированных электролитов приводит к образованию более тонкой и стабильной пассивирующей пленки на литии, чем при использовании электролитов с концентрацией до 1М.
4. Литий может быть осажден электрохимически в виде планарных слоев на поликристаллический литиевый электрод, при этом механизм развития морфологической нестабильности планарных слоев лития при электроосаждении включает следующие явления:

   - осаждение лития провоцирует накопление механического напряжения в слое металлического лития, которое снимается за счет встраивания атомов лития в межзеренные границы в объеме электрода, что приводит к появлению ступеней и выступающих зерен на поверхности;

   - рост вискеров происходит из-за вторичного зародышеобразования и встраивания атомов лития в основания этих зародышей;

   - движение атомов осуществляется по границам зерен, где подвижность на несколько порядков превышает подвижность атомов в объеме.

Комплексный подход и использование современных взаимодополняющих 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** для ее достижения.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется разработкой методики operando мониторинга поверхностных слоев в электрохимической ячейке при помощи нейтронной рефлектометрии, благодаря чему экспериментально показана возможность планарного

осаждения лития на литиевом электроде и выявлены причины потери морфологической стабильности слоя лития. 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 литиевые ХИТ.

Материалы диссертационной работы представлены в высокорейтинговых международных научных изданиях и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, иллюстрирована 74 рисунками и 2 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 200 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав (обзор литературы и 3 экспериментальные главы), выводов, списка литературы и приложения.

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.

Обзор литературы (первая глава) диссертационной работы посвящен развитию литиевых ХИТ, а также рассмотрению проблем использования металлического лития в них.

Вторая глава (экспериментальная) посвящена изучению влияния процессов массопереноса в электролите на морфологию осадков лития, а также описанию электрохимических методик для их исследования.

В **третьей главе** представлены экспериментальные методы, применяемые для изучения пассивирующей пленки SEI на поверхности литиевого электрода, а также проанализировано ее влияние на морфологию осажденного лития.

Четвертая глава посвящена описанию влияния процессов, протекающих внутри самого литиевого электрода, на морфологию слоя лития, осаждаемого на этот электрод.

Среди **полученных результатов** наиболее значимыми являются следующие:

1. Подавление электромиграционного массопереноса в растворе электролита при электроосаждении лития не оказывает влияния на морфологию осадка.
2. Методом РФЭС установлен механизм реакции лития с циклическими алкилкарбонатами, показаны два пути реакции и выявлены условия для их реализации.
3. Использование высококонцентрированных электролитов приводит к формированию более тонкого и стабильного слоя SEI.
4. Для модельных литиевых дисковых электродов впервые было продемонстрировано осаждение планарного слоя лития за счет внедрения атомов лития в межзеренные границы внутри электрода в течение продолжительного периода времени.
5. Эволюция морфологии осадков лития состоит в начальном росте планарных слоев с постоянным ростом перенапряжения, вторичном зародышеобразовании, сопровождаемое резким спадом перенапряжения, и дальнейшем разрастанием зародышей в виде нитевидных кристаллов.

В заключение работы автор делает **выводы** на основе полученных экспериментальных результатов, демонстрируя умение систематизировать и обобщать материал.

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

1. Следует пояснить, исходя из каких соображений был осуществлен выбор режимов (гальвано- или потенциостатический) и условий осаждения лития? В ряде случаев используется гальваностатической режим при

плотности тока 500 мкА/см^2 (стр. 39), при этом также упоминается потенциостатический режим при -200 мВ отн. Li^+/Li (стр. 41).

2. С чем связано немонотонное изменение в поведении транзиентов тока (рис. 16, стр. 45) на начальных временных участках при варьировании концентрации тетрабутиламмония или тетраэтиламмония?
3. Почему в экспериментах по исследованию влияния концентрации электролита на формирование SEI в качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, а не литий (стр. 60)? Также в тексте работы используется термин противоэлектрод, а кое-где он же упоминается как вспомогательный электрод. Следует стандартизировать обозначение, либо пояснить, чем вызвано такое различие.
4. Из изображения импедансного спектра (рис. 27) и соответствующей ему эквивалентной электрической схемы представляется не совсем очевидным наличие резистивного элемента в области высоких частот, соответствующего электрическому сопротивлению проводов. Спектр в высокочастотном пределе уходит в начало координат. По-видимому, эта величина должна быть достаточно мала, и ее вкладом в общий импеданс системы на фоне остальных процессов можно пренебречь. Также хотелось отметить, что не совсем корректно представлено обозначение круговой частоты. Общепринято использовать символ ω, а не υ. Кроме того, не указана размерность на осях приведённого импедансного спектра. Была ли проведена нормировка представленных данных на площадь электрода?

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 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:

кандидат химических наук,
зав. отделом функциональных материалов для твердотельных устройств Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

Лысков Николай Викторович

12 октября 2022 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, ФИЦ ПХФ и МХ

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

Подпись Н.В. Лыскова заверяю.
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук Б.Л. Психа