ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Рулева Алексея Антоновича «Развитие морфологической нестабильности планарного слоя лития при электроосаждении», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – «химия твердого тела» и 1.4.6 – «электрохимия»

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 74 рисунками и 2 таблицами. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 200 источников. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в высокорейтинговых международных журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также представлены на 8 российских и международных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10072).

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертационной работы.

Актуальность темы исследований

Металлический литий благодаря высокой удельной емкости и низкому электродному потенциалу является самым перспективным активным материалом отрицательных электродов электрохимических накопителей с высокой плотностью запасаемой электрической энергии. Однако до сих пор, несмотря на многочисленные усилия, не удалось решить проблему создания циклируемого отрицательного электрода на основе металлического лития. Основным препятствием является склонность металлического лития к образованию мелкодисперсных осадков различной структуры при длительном катодно-анодном циклировании. Механизм диспергирования металлического

лития чрезвычайно сложен и до конца не ясен. Интенсивность процессов диспергирования металлического лития определяется многими факторами – физическими, химическими и электрохимическими свойствами самого металлического лития, свойствами компонентов электрохимических систем (растворителей, анионов фоновых солей, различных функциональных добавок), условиями катодно-анодного циклирования (плотностями токов, глубиной осаждения-растворения лития, конструкцией электродов и электрохимических ячеек) и многими другими причинами.

Решение проблемы создания энергоемкого отрицательного электрода для перспективных накопителей электрической энергии на основе металлического лития, способного к длительному катодно-анодному циклированию, требует глубокого понимания механизмов процессов, протекающих как при катодном (электрохимическом) осаждении металлического лития, так и анодном растворении. Поэтому исследования механизмов процессов, протекающих при электроосаждении металлического лития, понимание причин возникновения морфологической нестабильности фронта кристаллизации металлического лития являются актуальными, теоретически значимыми и практически важными.

Целью диссертационной работы Рулева Алексея Антоновича являлось установление причин морфологической нестабильности планарного фронта кристаллизации лития при его электроосаждении и механизма ее развития.

Задачами исследования были

1. Установление влияния процессов массопереноса в электролите на характер осаждения лития, в частности на морфологические особенности литиевых осадков;

2. Установление механизмов формирования интерфейсных пассивирующих слоев (solid electrolyte interphase, SEI), в частности реакций лития с компонентами электролита (органическими карбонатами);

3. Установление характера влияния свойств SEI на морфологические особенности осажденного лития;

4. Оценка роли процессов, происходящих в объеме и на поверхности литиевого электрода, на характер электроосаждения лития.

Научная новизна

Представленная к защите диссертационная работа, безусловно, обладает научной новизной и практической значимостью. К **научной новизне** исследования может быть отнесено:

- установление отсутствия влияния электромиграционного переноса ионов на морфологию осадков лития;

- обнаружение двух механизмов взаимодействия металлического лития с алкилкарбонатами (этиленкарбонатом и пропиленкарбонатом) - одноэлектронного восстановления с образованием нерастворимых алкилкарбонатов лития и двухэлектронного восстановления, приводящего к образованию алкоксидов лития, и раскрытие их роли при формировании SEI;

- формулировка закономерностей влияния свойств SEI (толщины, стабильности), образующихся на литиевом электроде в разбавленных (менее 1 m) и концентрированных (4,16) электролитных растворах, на морфологию осаждаемого лития;

- раскрытие механизма развития морфологической нестабильности планарных слоев лития, возникающей в результате накопления механических напряжений в слое металлического лития при его электроосаждении, и их снятие за счет встраивания атомов лития в межзеренные границы в объеме электрода, приводящее, в итоге, к появлению ступеней и выступающих зерен на поверхности лития, а также образованию вискеров из-за вторичного зародышеобразования и встраивания атомов лития в основания этих зародышей.

Практическая значимость работы заключается в:

1. разработке методики *operando* мониторинга поверхностных слоев в электрохимической ячейке при помощи нейтронной рефлектометрии;

2. экспериментальных доказательствах возможности планарного осаждения лития на литиевом электроде;

3. выявлении причин потери морфологической стабильности слоя лития;

4. формулировке основных направлений воздействия на систему для стабилизации морфологии слоя лития при его электроосаждении, что важно для разработки литий-металлических аккумуляторов.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа А.А. Рулева предваряется подробным введением, в котором обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, основные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы Рулева А.А. является литературным обзором, в котором рассмотрены основные проблемы, решение которых необходимо для создания циклируемого литиевого электрода. Большое внимание в литературном обзоре уделено механизмам образования поверхностных пленок на металлическом литиевом электроде, получивших в мировой литературе название Solid Electrolyte Interphase (SEI), их строению, составу и свойствам, морфологии литиевых осадков, описанию форм, в которых может осаждаться литий, механизмам кристаллизации лития. В заключении рассмотрены основные подходы к управлению структурой катодных осадков лития и обозначена важность проблемы исследований фундаментальных механизмов возникновения морфологической нестабильности планарных слоев лития при электроосаждении и способов её подавления.

К сожалению, в литературном обзоре не рассматриваются процессы анодного растворения, которые неизбежно будут оказывать влияние на морфологическую устойчивость поверхности лития, в том числе и при последующем катодном осаждении.

Литературный обзор прекрасно иллюстрирован, написан грамотным научным языком, легко и с интересом читается и стал хорошим базисом для планирования направлений дальнейших исследований.

Вторая глава диссертации посвящена исследованиям влияния процессов массопереноса в электролите на морфологию образующихся осадков лития. Для экспериментов по электроосаждению лития использовали растворы перхлората лития в пропиленкарбонате (ПК), содержащие в качестве фоновых электролитов перхлораты тетрабутил- и тетраэтиламмония. Влияние фоновых электролитов на массоперенос было изучено электрохимическими методами, а морфология литиевых осадков – методами *in situ* и *ex situ* оптической микроскопии. В ходе экспериментов было установлено, что по мере увеличения концентрации фоновых электролитов величина стационарного тока осаждения лития снижается. Снижение токов электроосаждения лития в присутствии фоновых электролитов было объяснено экранированием электрического поля ионами фонового электролита, приводящего к снижению вклада электромиграционного массопереноса. Несмотря на то, что при высокой концентрации фонового электролита вклад электромиграционного массопереноса был практически полностью подавлен, морфология электроосажденного лития не изменилась. Морфология осадков существенно отличалась от дендритной, которую можно было ожидать при ограничении массопереноса в электролите. Кроме того, также наблюдался рост вискеров от их основания. Таким образом, проведенные исследования показали, что ограниченный массоперенос в жидком электролите не является причиной морфологической нестабильности лития.

Третья глава посвящена изучению закономерностей образования и свойств пассивирующих пленок на поверхности литиевого электрода и их влияния на морфологию осажденного лития. Реакция лития с растворителями была изучена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, морфология и динамика роста поверхностных пленок - при помощи *operando* нейтронной рефлектометрии и электрохимического кварцевого микровзвешивания рабочего электрода. Расчеты возможных путей реакции взаимодействия карбонатных растворителей с металлическим литием были выполнены методом теории функционала плотности.

Согласно литературным данным, взаимодействие металлического лития с пропиленкарбонатом может приводить к образованию либо органических карбонатов, либо пропандиолята лития. Для установления механизмов реакций и состава образующихся продуктов Рулевым А.А. были выполнены экспериментальные исследования взаимодействия лития с пропилекарбонатом и этиленкарбонатом в условиях сверхвысокого вакуума. Было установлено, что основным продуктом реакции является пропандиолят лития. Квантовохимические расчеты показали, что реакция формирования пропандиолята подразумевает два последовательных акта восстановления и идет практически безбарьерно, а реакция, приводящая к образованию карбонатов, дает более энергетически выгодные продукты, но протекает через энергетический барьер. Таким образом, было показано, что в ходе реакции пропиленкарбоната или этиленкарбоната с литием возможны два основных конкурирующих пути реакции: одноэлектронное восстановление алкилкарбоната, приводящее к образованию различных карбонатов лития, и двухэлектронное восстановление, приводящее к образованию алкандиолятов лития. Отсутствие пропандиолята лития в составе SEI автор объясняет его растворимостью в электролите.

Для изучения морфологии пассивирующих пленок была разработана методика *operando* нейтронной рефлектометрии (НР) и показана возможность обнаружения интерфейсных слоев толщиной ~1 нм. Методом нейтронной рефлектометрии было показано, что при электроосаждении на медный электрод литий не образует даже тонкий сплошной слой, а сразу теряет морфологическую стабильность и формирует вискеры. По мере осаждения лития толщина слоя SEI растет и достигает около 50 нм.

Методами НР, электрохимического кварцевого микровзвешивания, спектроскопии электрохимического импеданса изучено влияние концентрации электролитных солей на скорость образования и свойства поверхностных пленок. Измерениями временной зависимости импеданса литиевых электродов, погруженных в раствор трифторметансульфонилимида

лития (LiTFSI) в пропиленкарбонате, было показано, что скорость роста сопротивления зависит от концентрации электролита. Было установлено, что в высококонцентрированных электролитных растворах формируется более тонкая и стабильная поверхностная пленка, чем в разбавленных. Исследования методом оптической спектроскопии показали, что вне зависимости от концентрации электролитного раствора при катодном осаждении образуются неоднородные поверхностные пленки, морфология которых практически не зависит от концентрации раствора. Кулоновская эффективность осаждения лития также слабо зависит от концентрации электролитного раствора. В высококонцентрированных электролитах (≈4 моль/кг LiTFSI в ПК) кулоновская эффективность составляла около 50%, а в разбавленных - приблизительно 40%. Слабые различия в кулоновской эффективности свидетельствует о незначительности изменений морфологии слоя лития в высококонцентрированных электролитах по сравнению с разбавленными электролитами. В результате проведенных исследований Рулевым А.А. было установлено, что использование высококонцентрированных электролитов, хотя приводит к стабилизации SEI и уменьшению его толщины, не оказывает никакого влияния на морфологию поверхности лития при электроосаждении.

Четвертая глава «Влияние процессов массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития», по сути дела, является ядром диссертации. В этой главе с использованием методов растровой электронной микроскопии, дифракции обратно рассеянных электронов и атомно-силовой микроскопии изучено влияние процессов, протекающих внутри самого литиевого электрода, на морфологию поверхностных слоев лития. Было установлено, что при электрохимическом восстановлении лития на модельных дисковых литиевых поликристаллических электродах при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение 10 часов осаждение лития происходит без потери морфологической стабильности поверхности электрода. При этом на поверхности лития на границах соседних зерен металла формируются ступени или полностью

выступающие над плоскостью электрода области, высота которых соответствует ожидаемой толщине осажденного слоя лития. Такие ступени и выступы формируются на наклонных границах зерен, причем вышележащие зерна оказываются поднятыми над поверхностью лития. Было установлено, что при гальваностатическом осаждении лития перенапряжение первоначально растет со временем поляризации, а затем начинает уменьшаться. Увеличение перенапряжения катодного выделения лития автор связывает с увеличением толщины SEI или накоплением механического напряжения в электроде. Положение минимума зависит от плотности тока. Положение минимума на поляризационной кривой соответствует переходу от планарного роста осадков лития к росту вискеров и формированию рыхлых осадков. На основе полученных результатов автором диссертации была предложена схема развития морфологической нестабильности поверхности литиевого электрода, согласно которой первоначально при катодном осаждении атомы лития образуются на границе электрод – поверхностная пленка и границах зерен лития, затем диффундируют в объем электрода, где достраивают зерна, что приводит к увеличению их объема и формированию ступеней. Накопление механических напряжений и увеличение толщины поверхностной пленки приводит к увеличению перенапряжения. При достижении некоторого критического значения перенапряжения на поверхности электрода происходит образование зародышей первоначально сферической формы, достраивание которых атомами лития у их основания приводит к образованию вискеров. Согласно предложенной схеме планарный рост слоя лития и рост вискеров протекают под действием механического напряжения, создаваемого осаждением атомов лития, встраивающихся в границы зерен.

По мнению автора исследования, важнейшую роль в формировании морфологии литиевых осадков играет твердофазная диффузия лития. Для проверки влияния скорости твердофазного массопереноса было изучено осаждение лития при различных температурах и показано, что при

пониженной температуре, вследствие замедленности диффузии атомов лития, длительность стадии планарного роста сокращается. При повышении температуры твердофазная диффузия ускоряется, что приводит к существенному удлинению стадии планарного осаждения и снижению тенденции к зарождению вискеров.

К достоинствам диссертационной работы и заслугам соискателя можно также отнести широкий спектр использованных современных экспериментальных и теоретических методов исследований.

Степень обоснованности выбора методов исследования, достоверность и новизна полученных результатов

При выполнении диссертационной работы диссертант использовал широкий спектр и современных экспериментальных, и теоретических методов исследований, таких как циклическая вольтамперометрия, потенциостатическая хроноамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, кондуктометрия, электрохимическая кварцевая микрогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, нейтронная рефлектометрия, квантовохимические расчеты и расчеты методами молекулярной динамики. В ряде случаев для решения поставленных задач диссертантом были разработаны и изготовлены специальные электрохимические ячейки, например, для проведения оптических исследований роста вискеров и морфологии поверхности литиевых электродов.

Выбор методов исследований полностью обоснован, обусловлен целями и задачами диссертационного исследования и соответствует методам, применяемым в аналогичных исследованиях.

Достоверность полученных результатов обеспечена квалифицированным применением современных экспериментальных и теоретических методов

исследований, приборов и оборудования, внутренней согласованностью и согласованностью с результатами других исследователей, описанными в литературе. Также достоверность, научная новизна и значимость полученных результатов подтверждается их публикацией в высокорейтинговых профильных рецензируемых журналах.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации полностью обоснованы результатами экспериментальных и теоретических исследований, а также опубликованными результатами аналогичных исследований.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Вопросы

Вместе с тем, при прочтении работы возникли некоторые вопросы:

1. В диссертации большое внимание уделяется исследованиям механизмов электрохимического восстановления этиленкарбоната и пропиленкарбоната. Было установлено, что их одноэлектронное восстановление приводит к образованию нерастворимых карбонатов лития, а двухэлектронное - к образованию акилкилдиолятов лития. Однако результаты этих исследований не используются при обсуждении факторов, оказывающих влияние на морфологическую нестабильность лития при электроосаждении. Хотелось бы знать, оказывает ли природа электролитного растворителя влияние на морфологическую стабильность планарных слоев лития при электроосаждении?

2. Было изучено влияние концентрации электролитной соли на кулоновскую эффективность осаждения лития и показано, что она лежит в диапазоне 30-40 % при циклировании при плотности тока 100 мкА на глубину 100 мкА·ч/см^2 (рис.48, стр.91). При исследованиях механизмов развития морфологической нестабильности было показано, что рост вискеров начинается после осаждения лития на глубину примерно 1 мА·ч/см^2 (рис.60 (а,

в), стр.108). Это означает, что при осаждении лития на глубину 1 мА·ч/см^2 кулоновская эффективность должна быть равной практически 100%. Оценивалась ли кулоновская эффективность осаждения лития на начальных этапах осаждения лития в условиях, аналогичных опытам, результаты которых представлены на рис. 60?

3. Глава 4 посвящена исследованиям влияния массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития. В разделе 4.1. указано, что в качестве электролита был использован 0,1 М раствор $LiClO_4$ или 0,1 М раствор $LiPF_6$ в пропиленкарбонате. В дальнейшем по тексту этой главы нет никаких указаний на составы электролитов.

Возникают вопросы:

- почему при исследованиях были использованы низкоконцентрированные электролитные растворы; обычно используют растворы с концентрацией литиевых солей около 1 М?
- в каких случаях были использованы растворы $LiClO_4$, а в каких - $LiPF_6$?
- поскольку природа аниона электролитной соли во многом определяет свойства поверхностных пленок, образующихся на литии, интересно выяснить, наблюдалось ли влияние природы аниона на процессы развития морфологической нестабильности поверхности лития при электроосаждении?

4. В диссертационной работе показано, что индикатором начала роста вискеров является положение минимума на поляризационных кривых (рис. 60). В разделе 3.2.3 изучено влияние концентрации электролитных солей на свойства поверхностных пленок, образующихся на литии. Влияет ли на положение минимума толщина SEI, полученная на литии в электролитах с различной концентрацией солей?

5. Как следует из главы 4, причиной морфологической нестабильности и возникновения вискеров является возникновение механических напряжений в растущем при электроосаждении слое лития. Если вести электроосаждение лития с паузами для снятия возникающих механических напряжений, будет ли

это способствовать образованию компактных осадков лития и тем самым увеличивать длительность циклирования литиевого электрода?

6. Поверхностные пленки на литии всегда имеют дефекты, размеры и количество которых определяются свойствами электролитных систем, условиями подготовки поверхности электродов, конструкции электродов и другими факторами. При электроосаждении лития в эфирных растворителях часто образуются так называемые мшистые осадки, в сульфоновых электролитах - столбчатые. Могут ли количество и свойства дефектов в поверхностной пленке оказывать влияние на морфологическую стабильность планарных осадков лития?

В тексте диссертации встречаются и неудачные выражения, например,

- на стр. 8 «*Твердотельные аккумуляторы предполагают использование катодов из литий-ионных аккумуляторов* ...», вероятно, имеется ввиду использование в положительных электродах твердотельных аккумуляторов тех же активных материалов, что и в литий-ионных аккумуляторах?

- на стр. 10 … «*Поскольку такие материалы обладают существенными собственными проблемами…*», вероятно, имеются ввиду проблемы не материалов, а проблемы использования этих материалов в качестве отрицательных электродов?

Замечания и пожелания

- Использование термина «анод» применительно к отрицательным электродам аккумуляторов - не совсем корректно, поскольку при заряде аккумуляторов на отрицательном электроде протекают катодные процессы, а при разряде – анодные.

- Название раздела 1.1. в главе 1 не соответствует оглавлению диссертации.

- Результаты квантовохимических расчетов желательно иллюстрировать не только рисунками, но и уравнениями химических реакций.

- В подписи к рис. 59 (стр. 107) неправильно указано поле (**с** вместо **б**).

- На рис. 64 и 65 указано, что плотность поляризующего тока составляет 100 мА/см^2. Так ли это?

- Во многих случаях, в частности в подписи к рис. 66, глубина заряда обозначена в мА·ч, более правильно глубину заряда относить к единице поверхности.

- Подписи к рисункам не всегда информативны, поэтому при анализе информации, представленной на рисунке, приходится возвращаться к тексту, например, рис. 66 размеры частиц чего?, в каком электролите?

- В тексте диссертации концентрация литиевых солей обозначается прописной буквой **M**, однако из текста диссертации следует, что концентрация солей была моляльной и, следовательно, должна обозначаться строчной буквой **m**.

Заключение

Диссертационная работа Рулева Алексея Антоновича «Развитие морфологической нестабильности планарного слоя лития при электроосаждении» является законченным научным исследованием, выполненном на высоком научном и методологическом уровне, дающая существенный вклад в развитие теории литиевого электрода. Выносимые на защиту результаты обладают научной новизной, практической и теоретической значимостью.

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,
заведующий отделом электрохимической энергетики
Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН

Колосницын Владимир Сергеевич

07.10.2022

Контактные данные:
тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: kolos@anrb.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия
Адрес места работы:
450054 г. Уфа, проспект Октября, 69
Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, отдел электрохимической энергетики
Тел.: +7 (347) 235-58-00; e-mail: kolos@anrb.ru

Подпись В.С. Колосницына удостоверяю:
Ученый секретарь Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
д.х.н., проф. Гималова Ф.А.

07.10.2022