

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Автономной некоммерческой
образовательной организации
высшего профессионального
образования «Сколковский институт
науки и технологий»


А.Н. Кулешов
«22» ноября 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
**Евщик Елизаветы Юрьевны «Анодные материалы
на основе кремния для литий-ионных
аккумуляторов»**, представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 - «Физическая химия»

Актуальность темы и важность поставленных задач.

Диссертационная работа Евщик Елизаветы Юрьевны посвящена установлению закономерностей влияния состава и структуры частиц кремния, а также состава электролита, на процессы внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащие материалы. Данные материалы являются перспективной альтернативой углеродным отрицательным электродам (анодам) для литий-

ионных аккумуляторов и потенциально способны привести к значительному росту емкости батарей. Создание стабильных электродов на основе кремния, установление природы процессов на межфазной границе и в объеме и выявление основных факторов, влияющих на эти процессы, несомненно является важной задачей, решение которой позволит свести к минимуму необратимые потери ёмкости и обеспечить длительную работоспособность кремниевых анодов.

Работа Евщик Елизаветы Юрьевны является значимым шагом к пониманию физико-химических основ функционирования кремниевых анодов в зависимости от их структурного состояния, химического состава и взаимодействия с остальными компонентами литий-ионного аккумулятора.

Научная новизна.

Работа содержит ряд интересных и оригинальных результатов, среди которых можно выделить в первую очередь экспериментально установленный факт независимости размера стабильных фрагментов на поверхности кремния от кристаллографической ориентации граней, установленный при помощи термодинамических расчетов и подтвержденный экспериментально факт химической неустойчивости кремния и SiO_2 по отношению к LiPF_6 (одной из наиболее распространенных солей, входящей в состав электролита), выбор дифтороксалатобората лития как возможного компонента электролита, способствующего образованию устойчивого твердоэлектролитного слоя, установление влияния толщины слоя SiO_2 на начальный потенциал внедрения лития.

Практическая значимость для науки и производства.

Практическая значимость работы определяется в первую очередь показанной в работе возможностью достижения высокой удельной емкости анодного материала, намного превышающей емкость графита, используемого в литиевых аккумуляторах. Предложена концепция гибких высокоемких кремниевых анодов с использованием литированного Нафциона в качестве связующего и полимерного электролита, работоспособность концепции показана на действующем макете аккумулятора. Разработаны методы синтеза кремнийсодержащего нанопорошка со структурой ядро-оболочка Si@SiO_2 , тонкоплёночных кремниевых электродов, полученных методом магнетронного напыления, кремниевых отрицательных электродов, изготовленных методом струйной печати. Полученные в работе результаты представляют интерес для производств, связанных с индустрией литий-ионных аккумуляторов и могут служить основой для дальнейших разработок и последующего внедрения на таких предприятиях, как ООО «ЛИОТЕХ», ОАО «Аккумуляторная компания «Ригель», АО НПК «АЛЬТЕН», ПАО «Завод автономных источников тока» и др. Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся тематикой электрохимического хранения энергии: ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБОУ высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и др.

Полученные в диссертационной работе результаты соответствуют поставленным цели и задачам, автореферат полноценно отражает структуру и содержание диссертационной работы, опубликованные работы отвечают

научному содержанию диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 - «Физическая химия» в следующих пунктах:

- расчет термодинамических функций простых и сложных систем;
- механизмы сложных химических процессов;
- связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции;
- физико-химические основы процессов химической технологии.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 3-х статьях, опубликованных в реферируемых зарубежных и российских журналах, а также представлены на различных международных и всероссийских конференциях и совещаниях.

Вопросы и замечания.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе утверждается (стр. 7), что впервые определены термодинамические параметры взаимодействия гексафторфосфата лития с кремнием и оксидом кремния, однако в тексте диссертации не приводятся расчетные значения термодинамических параметров вышеуказанных реакций (кроме равновесных концентраций).
2. В работе отсутствует описание методики термодинамического моделирования.
3. Интерпретация годографов импеданса на основе предполагаемых физико-химических процессов недостаточно обоснована и нуждается в поддержке данными независимых экспериментальных методов. Если интерпретация

проводилась на основании литературных данных, необходимо привести соответствующие ссылки.

4. Микрофотографии на рис. 3.3 и 3.5 нуждаются в более подробном обсуждении и идентификации наиболее важных особенностей, связанных с электрохимическим поведением кристаллического кремния.

5. На микрофотографии на рис. 4.2. отсутствуют полосы решетки с межплоскостным расстоянием 5.14\AA , которые могли бы относиться к кристаллическому SiO_2 . Поверхностный слой на частицах выглядит полностью аморфным. Также отсутствует дифракционное кольцо на вставке рис. 4.2, которое могло бы отвечать межплоскостному расстоянию 5.14\AA . Таким образом, кристалличность слоя SiO_2 на поверхности наночастиц не согласуется с экспериментальными данными.

6. Межплоскостные расстояния на рис. 4.3 и их отнесение к фазам Si и SiO_2 не согласуются с дифракционной картиной на рис. 4.2. и ее интерпретацией в тексте на стр. 72;

7. Постулируемые факты:

- образования неровного, неоднородного, шероховатого твердоэлектролитного слоя из гидрокарбонатов, ПЭО-олигомеров, LiF и литий алкилкарбонатов на поверхности электрода при 0.4-0.3 В (стр. 76);

- соответствия площадок при потенциалах 0.4-0.1 В образованию аморфных фаз $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (стр. 76);

- пассивации поверхности электрода нерастворимыми продуктами в процессе первого заряда (стр. 77);

не подтверждены экспериментальными и/или литературными данными.

8. Предполагаемая причина ослабления рефлексов кремния на рентгенограмме (стр. 93) за счет экранирования его наночастиц поверхностным слоем продуктов выглядит маловероятной, учитывая субмикронную толщину такого слоя и его

элементный состав (преимущественно “легкие” элементы с малой поглощающей способностью).

9. Интерпретация автором появления индуктивной составляющей импеданса при измерении спектров в процессе литирования электрода неоднозначна. Индуктивная составляющая импеданса может возникать как результат значительного отклонения системы от состояния равновесия, либо выхода за пределы линейности системы (линейной части поляризационной характеристики). Из данных, приведенных на Рис. 4.18 и 4.19 можно понять, что это явление прогрессирует по мере снижения потенциала и приближения его к потенциалу металлического лития. В работе в большинстве случаев приводятся незавершенные кривые литирования, ограничивающие наиболее протяженную площадку около 0.2 В. Из сравнения с кривыми делитирования, очевидно, что обратимость процесса по заряду крайне низка, а, следовательно, велик вклад необратимых процессов на этой протяженной площадке. Вероятно, условия, в которых проводились измерения в диапазоне потенциалов 0 В – 0.2 В, были крайне неравновесными, поэтому рекомендуется исключить эту часть импедансных данных из рассмотрения.

10. Насколько обоснован выбор электрических эквивалентных схем, приведенных на Рис. 4.20? Они состоят из серии параллельных RC-соединений. Каждое из таких соединений дает дугу на комплексной плоскости, следовательно, их число должно соответствовать числу таких дуг на спектре импеданса. На экспериментальных спектрах не видно, чтобы число таких дуг превышало 2. Следовало бы ограничить число RC-соединений, по крайней мере, двумя такими фрагментами. Кроме того, схемы включают 3-4 элемента CPE, не имеющих четкого физического смысла. Использование этих элементов следует избегать, заменяя их на элементы C или W.

11. На каком основании сделаны выводы о соответствии эквивалентных схем экспериментальным годографам импеданса? Необходимо приводить на всех спектрах импеданса наряду с экспериментальными, также расчетные спектры, что даст возможность оценить пригодность применяемой модели.

12. Интерпретация данных электронной дифракции (табл 5.1), по-видимому, ошибочна. В дифрактограмме кварца (PDF 46-1045) наиболее сильный рефлекс 101 имеет межплоскостное расстояние 3.343\AA . Такое расстояние отсутствует в списке экспериментальных значений. Таким образом, отнесение дифракционных данных к SiO_2 со структурой кварца крайне сомнительно.

13. Выводы (стр.121) об:

- ускорении снижения разрядной емкости из-за разрушения электродного слоя и отслоения от подложки/потере контакта между частицами кремния.

- разрушении агломератов кристаллитов и отслоении пленки кремния от подложки в результате увеличения кремния в объеме.

не подтверждены экспериментальными и/или литературными данными.

14. В работе используются термины, точный смысл которых неоднозначен, такие как «ориентация кристаллической решетки» (ориентация базовых векторов кристаллической решетки? ориентация по отношению к чему?), «направление грани» (кристаллографическая ориентация грани? направление нормали к грани?).

15. В уравнениях реакций литирования кристаллического кремния (табл. 1.3) не соблюдается материальный баланс.

16. Сформулированные на основе анализа литературы требования к свойствам связующего материала (стр. 34) отличаются неточностью и взаимно исключают друг друга (механическая стабильность, жесткая структура, гибкость, способность к самовосстановлению).

17. Численные данные по удельной поверхности и размеру частиц в табл. 4.1 даны без погрешностей и с явным превышением количества значащих цифр.
18. Микрофотография на рис. 4.2 не может быть снята с «разрешением 5 нм», как указано в тексте на стр. 72, так как наблюдаемые полосы решетки кремния имеют межплоскостное расстояние 0.314 нм. Очевидно, что 5 нм – это размер указателя масштаба на изображении.
19. Описанная в тексте линия при 130 эВ в спектрах РФЭ, показывающая присутствие элементарного фосфора не идентифицируется на рис. 4.16б. Присутствие линии «Ni-F» на рис. 4.16а требует пояснений, так как Ni отсутствует в исследованных электродах.
20. На Рис. 4.21 не указано, какие именно потенциалы соответствуют «заряженному» и «разряженному» состояниям.

Указанные замечания, однако, не снижают общей научной и практической ценности проведенного диссертационного исследования и могут быть пояснены в процессе обсуждения.

Заключение.

Диссертация Евщик Елизаветы Юрьевны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований и теоретических расчетов выявлены особенности физико-химического поведения кремниевых анодов в литий-ионных аккумуляторах и предложены пути создания анодов с потенциально высокими эксплуатационными характеристиками. Диссертационная работа Евщик Елизаветы Юрьевны удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г., а Евщик Е. Ю. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия».

Отзыв на диссертацию обсужден на заседании Центра по электрохимическому хранению энергии Сколковского института науки и технологий (протокол № 1 от 17.11.2016).

Заместитель директора Центра
по электрохимическому хранению
энергии Сколковского института
науки и технологий,

кандидат химических наук,
профессор

a.abakumov@skoltech.ru

тел. (495) 280 14 81

Почтовый адрес: 143026 Москва,
ул. Нобеля, д.3



Абакумов Артем Михайлович

21.11.2016