

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Ушакова Елена Евгеньевна**

**Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами**

1.4.15 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва – 2024**

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – *Иткис Даниил Михайлович* – кандидат химических наук
- Официальные оппоненты** – *Яроленко Ольга Викторовна* – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)*, заведующая лабораторией электрохимической динамики и электролитных систем
- Иванищев Александр Викторович* – доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», Институт химии, профессор кафедры физической химии
- Захаркин Максим Валерьевич* – PhD (признаваемый в РФ), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*, научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета

Защита диссертации состоится « 28 » июня 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ 014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: ea\_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), ushelen1171@gmail.com (Ушакова Е.Е., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3032>

Автореферат разослан « 28 » мая 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

## Общая характеристика работы

Широко распространенные на сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы оказали сильное влияние на нашу повседневную жизнь, однако ввиду ряда эксплуатационных ограничений они уже не могут полностью удовлетворять возрастающие потребности в сфере портативной электроники, электромобилей и при масштабном хранении запасаемой энергии в возобновляемых источниках питания [1–3]. В настоящее время широко исследуются и развиваются перезаряжаемые аккумуляторные системы нового поколения для того, чтобы увеличить выдаваемую ими энергию и мощность на единицу объема и массы. Одним из возможных вариантов является то, что такие аккумуляторы будут использовать металлический литий как материал отрицательного электрода в литий-металлических, литий-серных или литий-кислородных перезаряжаемых источниках тока. В частности, переход от литий-ионных аккумуляторов к литий-металлическим позволит увеличить удельную энергию, выдаваемую литий-ионными аккумуляторами, в несколько раз [3].

Одна из основных причин, препятствующих успешному развитию перезаряжаемых литий-металлических батарей (ЛМБ) с неводными жидкими электролитами (НЖЭ), связана с неоднородностью по составу и структуре и электрохимической нестабильностью межфазного слоя твердого электролита (“*solid electrolyte interface*” SEI), возникающего на поверхности металлического лития при контакте с электролитом [2,4]. С одной стороны, SEI необходим, так как это ионопроводящая и электрон-изолирующая пленка (толщиной около 15-25 Å до десятков нанометров в зависимости от среды), обеспечивающая транспорт ионов лития к электроду и в то же время предотвращающая дальнейшую реакцию жидкого электролита с высоко реакционноспособным металлом – литием. С другой стороны, SEI должен обладать вышеуказанными свойствами, что сложно обеспечить. Так SEI на границе лития с апротонным жидким электролитом, как правило, неоднороден по составу и структуре, хрупок и неустойчив к механическим воздействиям, поэтому он может быть легко нарушен при циклировании электрохимической ячейки (ЭЯ). Процесс образования трещин в SEI сопровождается дальнейшей реакцией электролита со свежим металлом, что приводит к неоднородному осаждению лития и способствует расходу как самого электролита, так и материала литиевого электрода. Все это снижает кулоновскую эффективность и число циклов заряда/разряда, т.е. сроки эксплуатации батареи. Кроме того, при прорастании литиевых осадков различной формы до противоположного электрода возникает опасность короткого замыкания катода и анода и последующего возгорания аккумулятора [2,5].

В настоящее время развиваются различные подходы по стабилизации SEI и управления его свойствами. Один из таких подходов – использование нового класса неводных жидких

электролитов типа «растворитель в соли» (PBC или “*solvent - in - salt*” (SIS)) с высокой концентрацией соли, называемых также суперконцентрированными электролитами. Предполагается, что электролиты такого типа имеют ряд преимуществ. С одной стороны, высокая концентрация соли способствует быстрой пассивации лития и защите от прогрессирующего взаимодействия с электролитом при циклировании, с другой – позволяет уменьшить число катионов  $\text{Li}^+$ , окруженных объемной сольватной оболочкой, что обеспечивает их доступность за счет высокой координации  $\text{Li}^+$  анионами растворителя, облегчая их транспорт к аноду. В результате числа переноса и, следовательно, проводимость по катионам лития в таких системах могут быть велики, несмотря на высокую вязкость. Предполагается, что применение высококонцентрированных электролитов позволит повысить стабильность работы литиевой-металлических аккумуляторов.

Другой подход – применение твердых полимерных электролитов (ТПЭ) рассматривается как один из наиболее перспективных в плане использования металлических анодов благодаря относительной невысокой реакционной способности лития по отношению к таким полимерам[6], что должно приводит к образованию тонких и стабильных слоев SEI [5]. Предполагается, что более глубокое понимание химии поверхности лития в контакте с полимерными электролитами в условиях функционирования ХИТ поможет достигнуть повышения производительности и стабильности функционирования ЛМБ.

Несмотря на то, что свойства SEI в жидких электролитах были детально изучены, сведения о составе и структуре SEI в полимерных электролитах неполны и противоречивы [5,7]. Причина заключается в невозможности отделения объемной пленки ТПЭ от слоя SEI, образующегося на поверхности лития, что необходимо для исследования, а также в высокой реакционной способности лития, что требует особой техники эксперимента.

**Целью** данной диссертационной работы являлось исследование реакционной способности лития по отношению к твердым и жидким электролитам, в частности установление возможности стабилизации интерфейсных слоев в контакте с жидким электролитом с высокой концентрацией бис-трифторсульфонимид лития ( $\text{LiTFSI}$ ) в пропиленкарбонате (ПК), а также твердым полимерным электролитом на основе  $\text{LiTFSI}$  в матрице полиэтиленоксида (ПЭО).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики *in situ* определения количественных характеристик структуры и состава SEI в жидких карбонатных электролитах при помощи нейтронной рефлектометрии.

2. Выявление влияния концентрации электролита на процессы формирования SEI и циклического осаждения/растворения лития. Изучение формальных потенциалов пары  $\text{Li}^+/\text{Li}$  в зависимости от концентрации соли.
3. Выбор и модификация состава твердого полимерного электролита с целью улучшения механических свойств без потерь ионной проводимости.
4. Выявление характера взаимодействия металлического лития с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) на основе ПЭО электрохимическими и спектроскопическими методами и определение состава SEI на границе раздела Li/ПЭО;

Для решения поставленных задач использовали комплекс современных **методов**. Также были разработаны собственные методики для проведения *operando* исследований. В работе были использованы рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, ИК-Фурье спектроскопия, *operando* нейтронная рефлектометрия, оптическая микроскопия, рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, температурный динамический механический анализ, спектроскопия электрохимического импеданса, циклическая вольтамперометрия. Также привлекалось квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала электронной плотности.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Показана возможность стабилизации интерфейсов лития с жидкими электролитами типа «растворитель в соли» и полимерными электролитами на основе полиэтиленоксида во времени и при наложении потенциала.
2. Разработана методика *in situ* мониторинга формирования слоя SEI и литиевых осадков в модельных электрохимических ячейках с жидкими электролитами при помощи нейтронной рефлектометрии.
3. Разработан новый ТПЭ, обладающий одновременно высокой проводимостью при комнатной температуре и способный выдерживать механические нагрузки как при комнатной температуре, так и при нагревании.
4. Разработаны методики и модельные системы для исследования химических процессов на поверхности металлического лития при контакте с полимерным электролитом *in situ* в модельной экспериментальной ячейке при помощи методов рентгеновской электронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии рентгеновского поглощения (РСП).

**Научная новизна** данной работы сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4М LiTFSI (3.33 моль/кг) в ПК приводит к образованию слоя SEI с меньшим удельным сопротивлением, который стабилизирует поверхность лития, предотвращая дальнейшую реакцию с электролитом. При этом ионная проводимость электролита падает с увеличением концентрации, поэтому оптимальная концентрация соли находится в диапазоне от 4М до 5М (от 3.33 до 4.17 моль/кг).
2. Впервые метод нейтронной рефлектометрии (НР), позволяющий получать усредненную информацию о поверхности на границах раздела сред, применен для *in situ* мониторинга процессов формирования SEI и электроосаждения лития в жидких карбонатных электролитах.
3. Разработанная методика замены протонированного растворителя (h-ПК) на дейтерированный (d-ПК) повышает чувствительность метода НР, что позволяет детектировать SEI и литиевые осадки нанометровой толщины, а также оценивать их пористость, шероховатость и косвенно судить о составе.
4. Согласно результатам НР в электролите с высокой концентрацией соли 5М (4.17 моль/кг), в сравнении с разбавленным 0.1М (0.08 моль/кг), образуется более тонкий SEI, а в дальнейшем при осаждении лития формируются более гладкие слои, шероховатость которых меняется незначительно по мере увеличения толщины слоя.
5. Согласно расчетам разработанная методика *in situ* НР с применением контрастов может быть адаптирована для мониторинга формирования SEI и электроосаждения лития в полимерных электролитах на основе дейтерированного полиэтиленоксида (d-ПЭО).
6. Добавление поливинилиденфторида (ПВДФ) к смеси соли лития с полиэтиленоксидом (LiTFSI/ПЭО) позволяет получать механически стабильные свободно стоящие (т.е. без подложки) аморфные пленки ППЭ в широком диапазоне весовых фракций ЭО:Li и ПВДФ. Пленки с мольным соотношением этиленоксида лития к литию в соли ЭО:Li = 6:1 и содержанием ПВДФ 30%масс. ((ПЭО<sub>6</sub>LiTFSI\*30%ПВДФ) имеют наибольшую проводимость из всех составов (0,1 мСм/см при 25°C и 0,3 мСм/см при 60°C).

7. Добавление ПВДФ к смеси LiTFSI/ПЭО способствует диссоциации LiTFSI за счет координации ионов Li<sup>+</sup> атомами фтора аналогично атомам кислорода в ПЭО, что позволяет достичь рабочих значений проводимости ТПЭ при нагревании.
8. При контакте лития с полимерным электролитом ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI без наложения потенциала на поверхности металла формируется пассивирующий слой SEI. Согласно предложенному механизму реакция восстановительного расщепления ПЭО литием протекает с разрывом связи С-О в молекуле полимера и образованием фрагментов алкоксида ROLi и оксида лития Li<sub>2</sub>O, а также алкильных радикалов с последующей рекомбинацией последних и образованием резистивных фрагментов полиэтилена. Согласно расчетам по методу ТФП, процесс является термодинамически благоприятным для молекул, состоящих из 5 или более звеньев окиси этилена.

**Достоверность результатов** определяется их воспроизводимостью, согласованием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, а также согласованностью с результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

#### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях в зарубежных научных журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также представлены в 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

#### **Личный вклад соискателя**

Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в подготовке образцов, в обработке большинства полученных данных, их анализе, систематизации, а также в участии в подготовке публикаций. Часть экспериментальных результатов была получена на установках Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» (Санкт-Петербург, Россия), линии RGBL синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия), линии GRAINS нейтронного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия) при участии сотрудников данных установок А.А. Ревенгук, И.В. Гапона, В.И. Петренко, М.В. Авдеева, а также А.А. Рулева, А.С. Фролова. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. Расчёты в рамках теории функционала плотности (ТФП) были проведены А.С. Фроловым и А.В. Сергеевым

## **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, иллюстрирована 54 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 256 ссылок. Работа состоит из введения и восьми глав, включая обзор литературы, заключение, выводы и список цитируемой литературы.

## **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, отмечается новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы, кратко излагается структура и содержание работы.

**Первая глава** является обзором литературы. В главе 1 обобщаются известные к настоящему моменту данные по исследованию состава и свойств SEI на литиевом электроде в жидких и твердых электролитах, описаны основные методы исследования и подходы к стабилизации SEI на литиевом электроде в различных средах. В первом разделе раскрываются преимущества и недостатки использования лития как анодного электродного материала в литиевых ХИТ, кратко перечислены основные типы используемых электролитов. Описаны современные представления о SEI на литии. Во втором разделе перечислены основные методы исследования слоя SEI в различных средах, рассмотрены перспективы развития методов. В третьем разделе описаны строение и свойства SEI в жидких и твердых электролитах, а также перечислены основные требования, которым должен соответствовать SEI и состав электролита для формирования стабильной пленки SEI на литии. В четвертом разделе рассмотрены основные подходы к стабилизации SEI в жидких и твердых электролитах. Пятый раздел посвящен обзору исследований строения и свойств SEI на границе лития с твердыми электролитами. В заключение, сформулированы основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и детализированы задачи проводимого исследования.

Во **второй главе** описаны реактивы, материалы, оборудование и методы, использованные в работе. В первом разделе приведена информация о методах приготовления жидких и полимерных электролитов. В качестве **объектов исследования** в работе были выбраны: металлический литий, жидкие электролиты на основе смесей LiTFSI с пропиленкарбонатом (ПК), а также полимерные пленки электролитов на основе полиэтиленоксида (ПЭО), ПЭО с солью LiTFSI и смеси на основе ПЭО-LiTFSI с поливинилиденфторидом (ПВДФ) с контролируемым содержанием воды.



Во втором разделе описан комплекс электрохимических методов, используемых для исследования материалов и процессов в модельных электрохимических и химических системах: метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) для изучения окислительно-восстановительных процессов на рабочем электроде в жидких карбонатных электролитах и электролитах на основе ПЭО, импедансной спектроскопии для исследования эволюции SEI в жидких и полимерных электролитах и определения формальных потенциалов, а также измерения проводимости и нахождения чисел переноса полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ, потенциометрии для циклического переосаждения лития в ячейках с жидкими и полимерными электролитами.

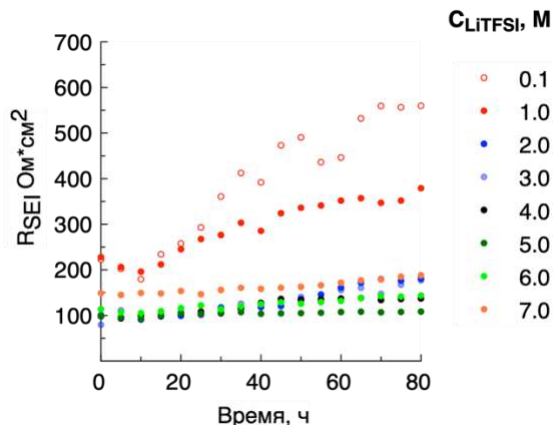
В третьем разделе перечислены инструментальные методы, используемые для исследования материалов: метод нейтронной рефлектометрии (НР) для исследования формирования SEI и электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли, оптической микроскопии с поляризованным светом для контроля однородности изготовленных полимерных электролитов на основе смесей ПЭО-ПВДФ, рентгеновской дифракции (РД) для исследования структуры полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения температур фазовых переходов в электролитах ПЭО-ПВДФ, температурного динамического механического анализа (ДМА) для изучения механических свойств мембран ПЭО-ПВДФ электролитов, ИК-Фурье спектроскопии для идентификации составов полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе РФЭС высокого давления до 1 мбар) и спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (РСП) для исследования химии поверхности на границе лития с ПЭО.

В четвертом разделе описаны используемые в работе методы квантово-механического моделирования: метод функционала электронной плотности для расчета энергии комплексообразования для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ и моделирования пути реакции Li-ПЭО. Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian.

**Третья глава** посвящена изучению влияния SEI на процессы электроосаждения лития в карбонатных электролитах LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли. В первом разделе приведены результаты электрохимических измерений. Сначала прослежена эволюция SEI на литиевом электроде во времени без наложения потенциала при контакте с электролитами LiTFSI/ПК с концентрациями от 0.1 до 7М методом импедансной спектроскопии (рис. 1a,b).

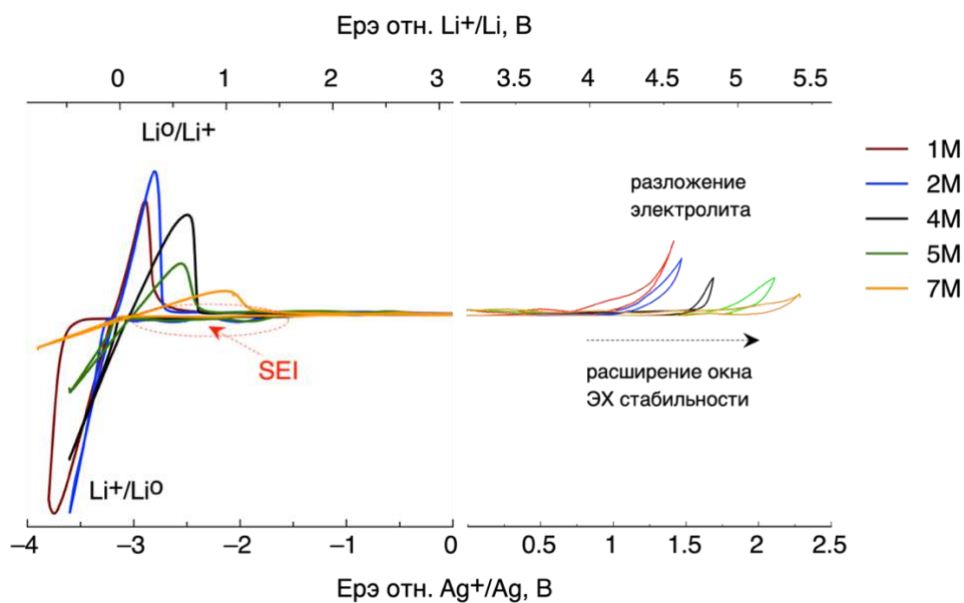
Как показано на рис. 1, с ростом концентрации исходное сопротивление SEI снижается, что может происходить из-за уменьшения толщины слоя, а также изменения химического состава

за счет преобладания в нем продуктов восстановления ионов соли. При этом скорость изменения сопротивления SEI во времени тем ниже, чем выше концентрация соли. Формирующийся при концентрации выше 4М SEI стабилизирует поверхность лития и минимизирует дальнейшую реакцию с электролитом в течение по крайней мере нескольких суток без наложения потенциала.



**Рисунок 1.** Изменение сопротивления SEI на границе Li с электролитами LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли в зависимости от времени (в Li/Li ячейке) при 25°C.

Далее проведен анализ окислительно-восстановительных процессов на Ni рабочем электроде в электролитах от 0.1 до 7М LiTFSI/ПК методом ЦВА (рис. 2).



**Рисунок 2.** Первый цикл ЦВА растворов электролитов LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли (Ni (РЭ), Li (ЭС), Li (ВЭ)).

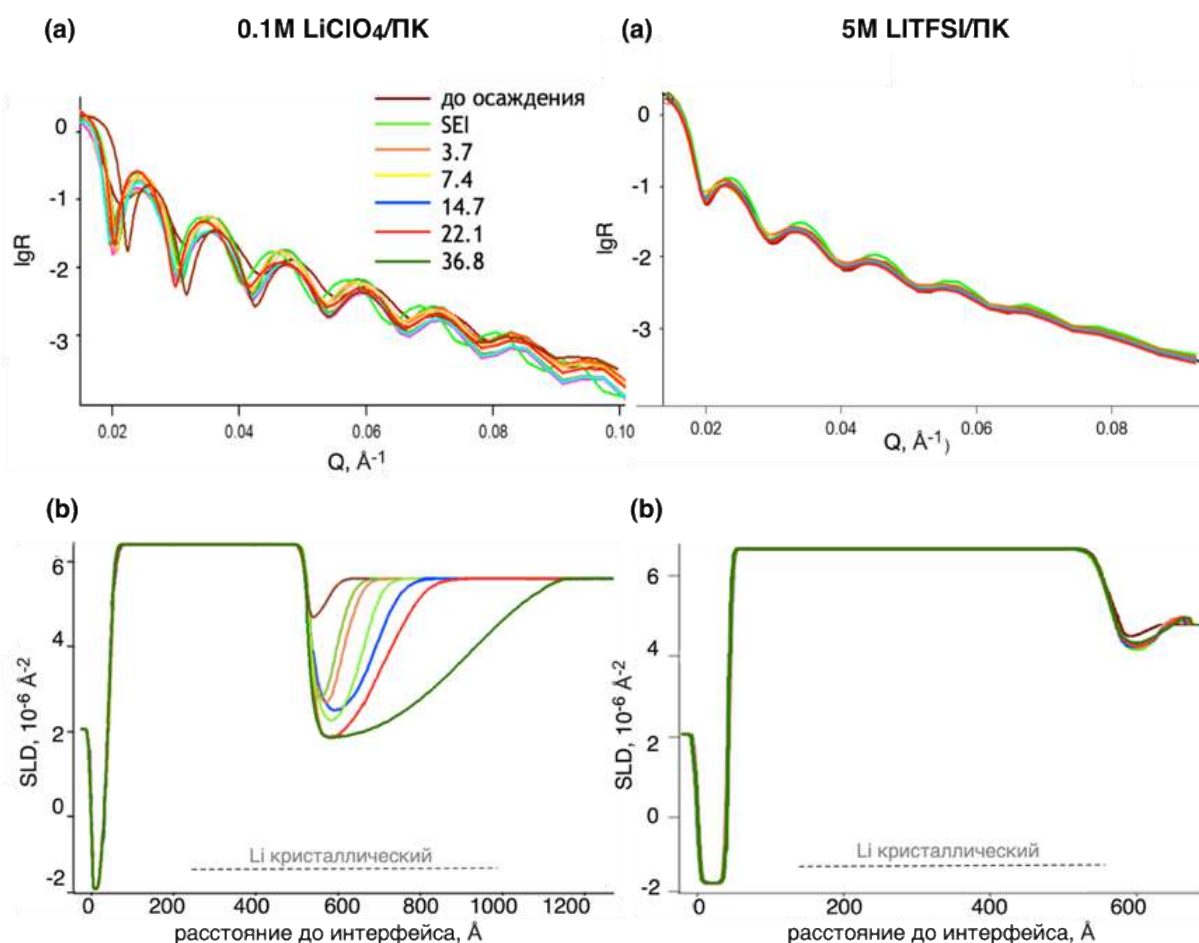
Результаты показали, что на первом цикле в электролитах с концентрацией соли выше 4М токи пиков восстановления электролита и осаждения лития — ниже, чем в 1М и 2М электролитах, следовательно, толщина образующихся слоев SEI и лития — меньше. При этом в электролитах с концентрацией от 4М LiTFSI/ПК и выше кулоновская эффективность остается постоянной на протяжении 10 циклов ЦВА и резко снижается уже при первых трех циклах в 1М и 2М электролитах. Однако, максимально достижимая КЭ в 4М электролите все

еще низка: 70-80%. Положительное влияние повышения концентрации состоит в расширении окна электрохимической стабильности пропорционально увеличению концентрации соли.

Результаты анализа кривых циклического переосаждения лития в ячейках Li/Li с электролитами от 0.1 до 7М LiTFSI/ПК при постоянной плотности тока 0.1 мА/см<sup>2</sup> (1 мА\*ч/см<sup>2</sup>) указывают на существенное повышение эффективности переосаждения лития в 4М и 5М электролитах. Число циклов, после которого наблюдается быстрый рост перенапряжения при осаждении лития, ассоциируемый с образованием резистивной пленки на развитой поверхности осадка, достигает 80 в 5 М растворах и 60 циклов – в 4М, в то время как в 0.5 – 2 М – не более 10 циклов. Это должно свидетельствовать о повышении химической стабильности системы в электролитах от 4М и более. Однако, при плотности тока 0.5 мА/см<sup>2</sup> данный эффект исчезает.

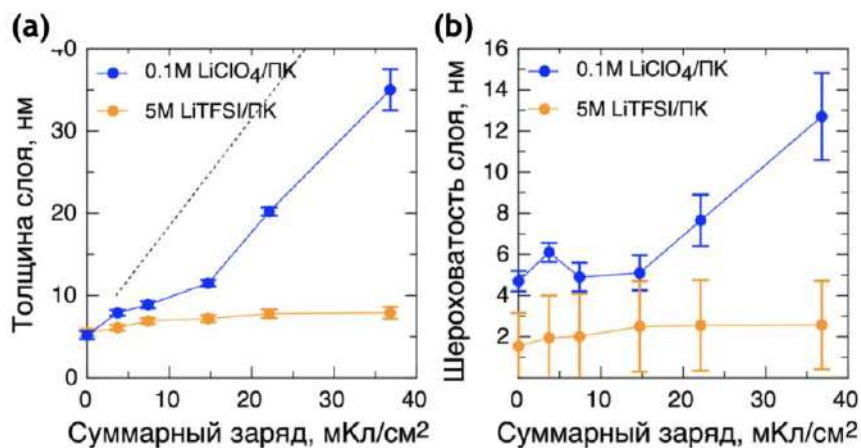
Второй раздел посвящен исследованию эволюции структуры и состава SEI, а также однородности формирования осадков в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом *in situ* нейтронной рефлектометрии. В работе разработана методика *in situ* мониторинга морфологии поверхности при контакте лития с электролитом, а также при электрохимическом осаждении на тонкопленочный металлический медный электрод при помощи рефлектометрии тепловых нейтронов (НР). Кривые отражения нейтронов представляли в виде соответствующих профилей плотности длины рассеяния нейтронов (SLD) в среде, то есть как зависимость плотности длины рассеяния нейтронов от расстояния до интерфейса. Результаты исследования SEI на рис. 3 показывают, что чувствительность НР к образованию слоев, обогащенных литием, на границе медного электрода с жидким карбонатным электролитом может быть повышена за счет замены растворителя h-ПК на дейтерированный d-ПК, так как SLD d-ПК ( $\sim 5,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), в отличие от h-ПК ( $\sim 1,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), максимально приближена к SLD медного электрода ( $\sim 3,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) и значительно превышает SLD SEI в этом электролите ( $\sim 3,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  для d-ПК и  $\sim 1,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  для h-ПК) (рис. 3b), что позволяет добиться максимального контраста. Исходя из значений среднего SLD в двух предельных случаях для d-ПК и h-ПК и SLD SEI в этих электролитах, была рассчитана объемная доля открытых пор в SEI, составившая 25 об.%, что в два раза выше, чем аналогичное значение для SEI на границе медного анода с электролитом состава 1 М LiPF<sub>6</sub>/ЭК/ДЭК [8]. Истинная плотность SEI после исключения вклада пор принимает довольно низкое значение на уровне  $0,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Следовательно, присутствие лития в SEI, вероятно в форме солей, является преобладающим, если принять во внимание низкие значения SLD для соединений с высоким относительным содержанием лития.

При помощи разработанной методики проведено исследование электроосаждения лития в разбавленном 0.1M LiClO<sub>4</sub>/ПК и высококонцентрированном 5M LiTFSI/ПК электролитах (рис. 4.). Судя по профилям SLD и рассчитанным по ним значениям шероховатости (рис. 5), свойства металлических слоев лития, осажденных после формирования SEI, существенно отличаются для двух типов электролитов. С началом гальваностатического осаждения в разбавленном электролите формируется обогащенный литием слой с шероховатостью, близкой по значению к SEI. Однако, шероховатость существенно возрастает при увеличении пропускаемого заряда выше 14.7 мкКл/м<sup>2</sup>(рис. 5a,b), при этом SLD меняется незначительно, а, следовательно, распределение литийсодержащих компонентов не меняется. Это согласуется со значительной разницей между наблюдаемой в эксперименте толщиной слоя и толщиной эффективного однородного кристаллического слоя, рассчитанной по общему заряду, прошедшему через электрод (рис. 5a). В 5M электролите профили SLD для всех толщин практически совпадают (рис. 5c), а толщина и шероховатость меняются незначительно от слоя к слою (рис. 5a,b) и соответствуют формированию гладких осадков по сравнению с разбавленным электролитом.



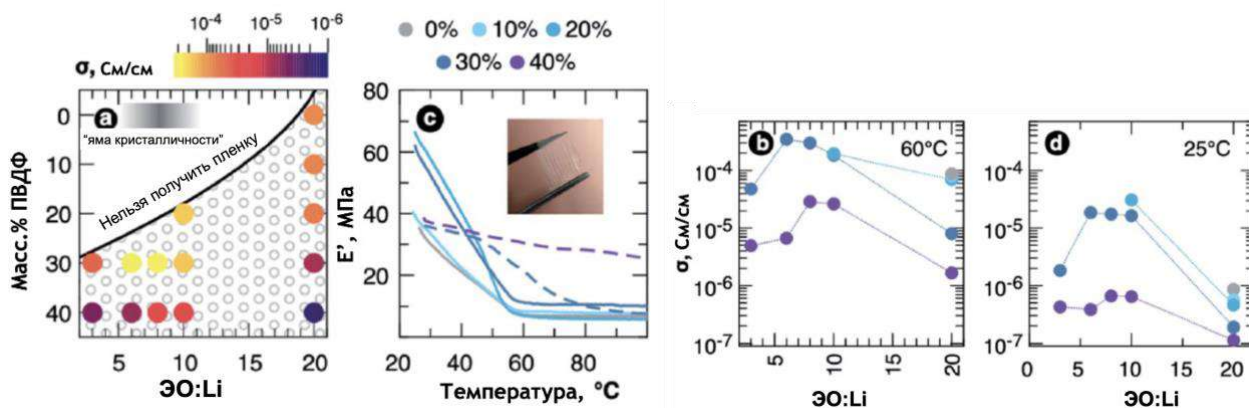
**Рисунок 4** (а) Экспериментальные и модельные кривые зеркального отражения нейтронов для двух типов границ раздела меди с разбавленным 0.1M LiClO<sub>4</sub>/ПК и концентрированным 5M LiTFSI/ПК электролитами после поэтапного осаждения Li, (б) SLD профили осажденного слоя в зависимости от общего электрического заряда, прошедшего через ячейку в 0.1M LiClO<sub>4</sub>/ПК и 5M LiTFSI/ПК.

Теоретические расчеты показывают, что разработанная методика полезна для изучения интерфейсов лития с полимерными электролитами. Для достижения максимального контраста на границе ближайших к SEI сред лучше всего подойдет дейтерированный полиэтиленоксид и его производные с SLD ( $5 \div 6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), близким по значению к d-ПК ( $5,5 \div 6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), используемому в жидких электролитах.



**Рисунок 5.** Зависимости параметров осажденного слоя: (а) толщины, (б) шероховатости от общего заряда, прошедшего через ячейку после формирования SEI. Пунктирные линии: на рис.(а) – теоретическая зависимость равномерного осаждения лития от пропущенного заряда.

В первом разделе **четвертой главы** проанализированы данные, полученные в ходе изучения зависимости проводимости и механических свойств полимерных электролитов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ (рис. 6).

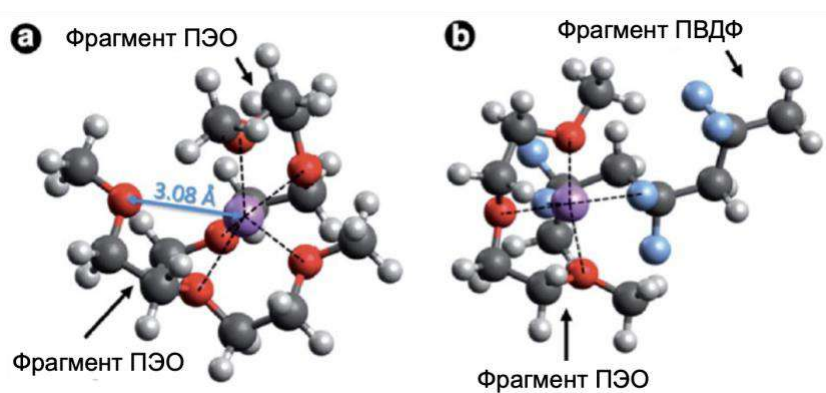


**Рисунок 6.** (а) Диаграмма зависимости ионной проводимости при 60°C (показана цветом) для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли в виде молярного отношения ЭО:Li. Область с экспериментальными точками – пленочные композиты, полученные в виде отдельно стоящих пленок. (б) зависимость проводимости при 60°C от ЭО:Li для различных мас.% ПВДФ (показано цветом). (с) температура зависимости модуля упругости пленок при 10 Гц,  $\epsilon=0,3\%$ . Сплошные линии – образцы с ЭО:Li = 20:1, пунктирные - с ЭО:Li = 6:1. На фото – ТПЭ ЭО:Li 6:1, 30 мас.% ПВДФ), (d) зависимость проводимости при 25°C от соотношения ЭО:Li для различных мас.% ПВДФ (показано цветом).

В результате выбран оптимальный состав с мольным отношением ЭО: Li = 6:1 и 30 мас.% ПВДФ с максимальной проводимостью 0,3 мСм/см при 60°C и около 0,1 мСм/см при

комнатной температуре и повышенной устойчивостью к механическим нагрузкам. Результаты подкрепляются данными исследований пленок LiTFSI-ПЭО-ПВДФ методами РД и ДСК.

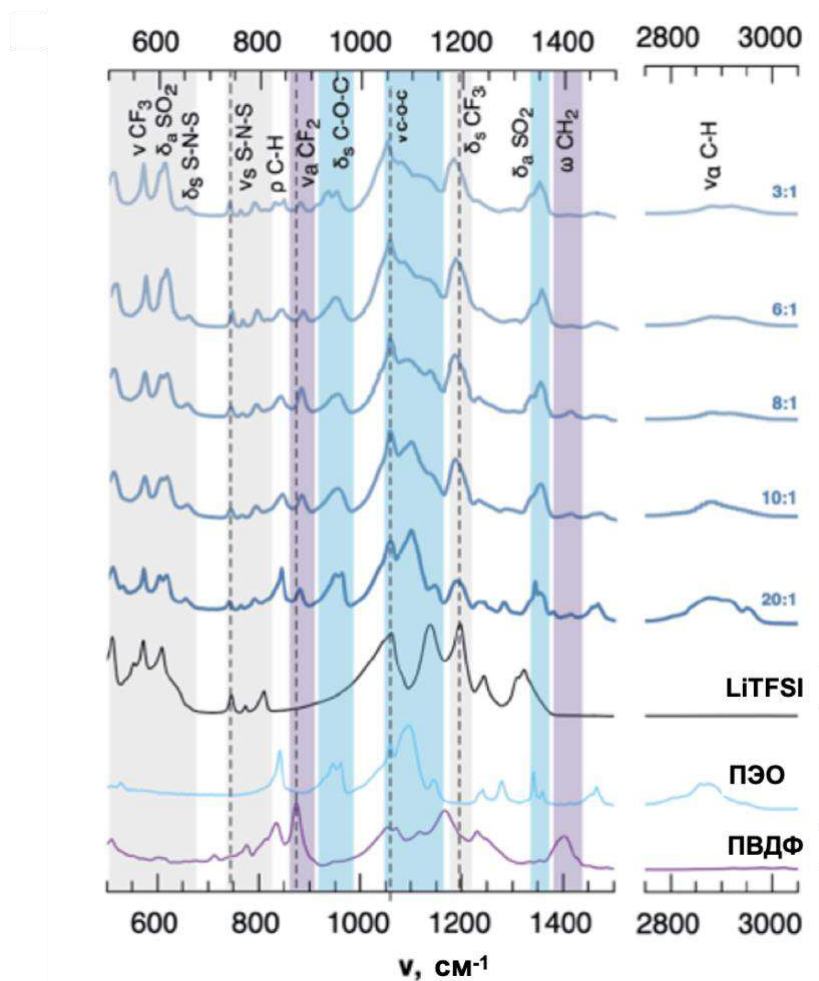
Второй раздел посвящен выявлению роли полимерных цепей ПВДФ в сольватации катионов лития при помощи методов ТФП и ИК- спектроскопии. Для анализа возможности взаимодействия ПВДФ с ионами лития проделаны расчеты методом теории функционала плотности (ТФП), позволяющие оценить энтальпию комплексообразования (сольватации) катиона  $\text{Li}^+$  для обоих полимеров ПЭО и ПВДФ. Моделирование конфигурации  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3 + \text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$  (рис. 7b) показало неожиданно высокое значение энтальпии сольватации (сравнимое энтальпией сольватации  $\text{Li}^+$  двумя цепочками  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3$  без ПВДФ (рис. 7a), что дает возможность предположить, что ПВДФ также вносит свой вклад в сольватацию  $\text{Li}^+$  при равномерном объемном распределении.



**Рисунок 7.** Оптимизированные геометрии комплексов, где  $\text{Li}^+$  координирован двумя  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3$  цепями (a) и одновременно одной  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3$  цепью и одной  $\text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$  цепью. Черные пунктирные линии обозначают координирующие атомы (на расстоянии в пределах 1,9-2,2 Å). Кислород показан красным цветом, литий – фиолетовым, фтор – синим, углерод – темно – серым, водород-светло-серым.

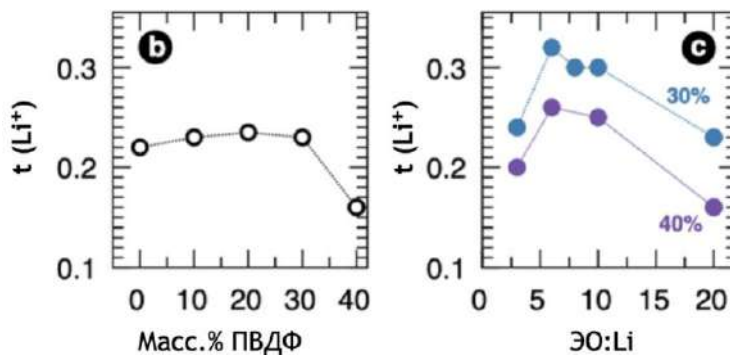
Гипотеза о возможном участии цепей ПВДФ в сольватации катионов в смеси ПЭО-ПВДФ была дополнительно проверена и косвенно подтверждена с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рис. 8). Помимо характерных для взаимодействий  $\text{Li}^+$ -ПЭО колебаний [9], свидетельствующих о комплексообразовании, мы наблюдаем смещение полос на  $880\text{ см}^{-1}$ , приписываемое асимметричным валентным колебаниям групп  $\text{CF}_2$  в ПВДФ ( $\nu_{\text{a}}\text{CF}_2$ ), в сторону больших длин волн. Замечено также уменьшение интенсивности колебаний связей  $\text{CH}_2$  в ПВДФ  $1400\text{ см}^{-1}$  с увеличением концентрации LiTFSI. Последние два факта могут быть связаны с наличием связей  $\text{Li}^+$ -F, где фтор принадлежит молекуле ПВДФ. Взаимодействие цепей ПВДФ с катионами лития может также ингибировать кристаллизацию комплексов Li-ПЭО при низких соотношениях ЭО:Li, что мы наблюдаем по результатам ДСК и РД.





**Рисунок 8.** ИК-спектры пленок ТПЭ с массой 30 мас.% ПВДФ и различным соотношением ЭО:Li. Области окрашены для обозначения диапазонов волновых чисел, характерных для колебаний TFSI-анионов (серый), ПЭО (синий) и ПВДФ (фиолетовый)

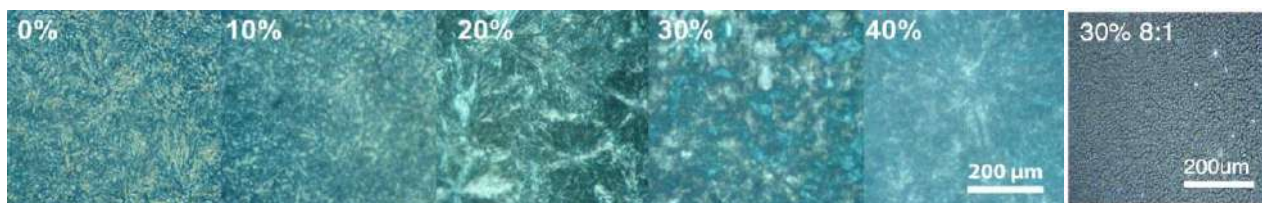
В третьем разделе проведено исследование зависимость чисел переноса по катиону лития от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ. Хотя ПВДФ, по-видимому, способствует растворению LiTFSI, что мы можем предположить из результатов ТФП и данных ИК- спектроскопии, мы должны отметить, что смешивание с ПВДФ не приводит к какому-либо отрицательному влиянию на значения чисел переноса катионов для определенного диапазона составов (рис. 9 а,b).



**Рисунок 9.** (а) числа переноса катионов лития для образцов с различной долей ПВДФ и соотношением 20:1 ЭО:Li; и (б) для образцов с различным соотношением ЭО:Li и содержанием ПВДФ = 30% масс.

Согласно результатам, не наблюдается почти никакого влияния доли ПВДФ в смеси на значение чисел переноса  $t_{Li^+}$ , если они ниже 40 мас.%. Образцы с оптимальной концентрацией соли и содержанием ПВДФ более 30% характеризуются максимальным числом переноса (рис. 9(b)). Основные причины уменьшения чисел переноса при ЭО:Li = 3:1 предположительно связаны с образованием ионных пар и ионных ассоциатов в ТПЭ с очень высоким содержанием соли.

В четвертом разделе изучено влияние ПВДФ в составе мембран ПЭО-ПВДФ-LiTFSI на степень их аморфности, а также на вероятность наличия микрофазовых расслоений при помощи оптической поляризационной микроскопии (рис. 10). Показано, что введение второго полимера в состав ПЭО-LiTFSI начиная с 20% масс. ПВДФ и выше при постоянном содержании соли ЭО:Li = 605 707 486 20:1 затрудняет образование новых зародышей и препятствует кристаллизации ПЭО. В то же время в составах с фиксированным содержанием 30% ПВДФ и повышенной концентрацией соли (ЭО:Li от 3:1 до 10:1) фазового расслоения не происходит – полимерные мембраны аморфны.



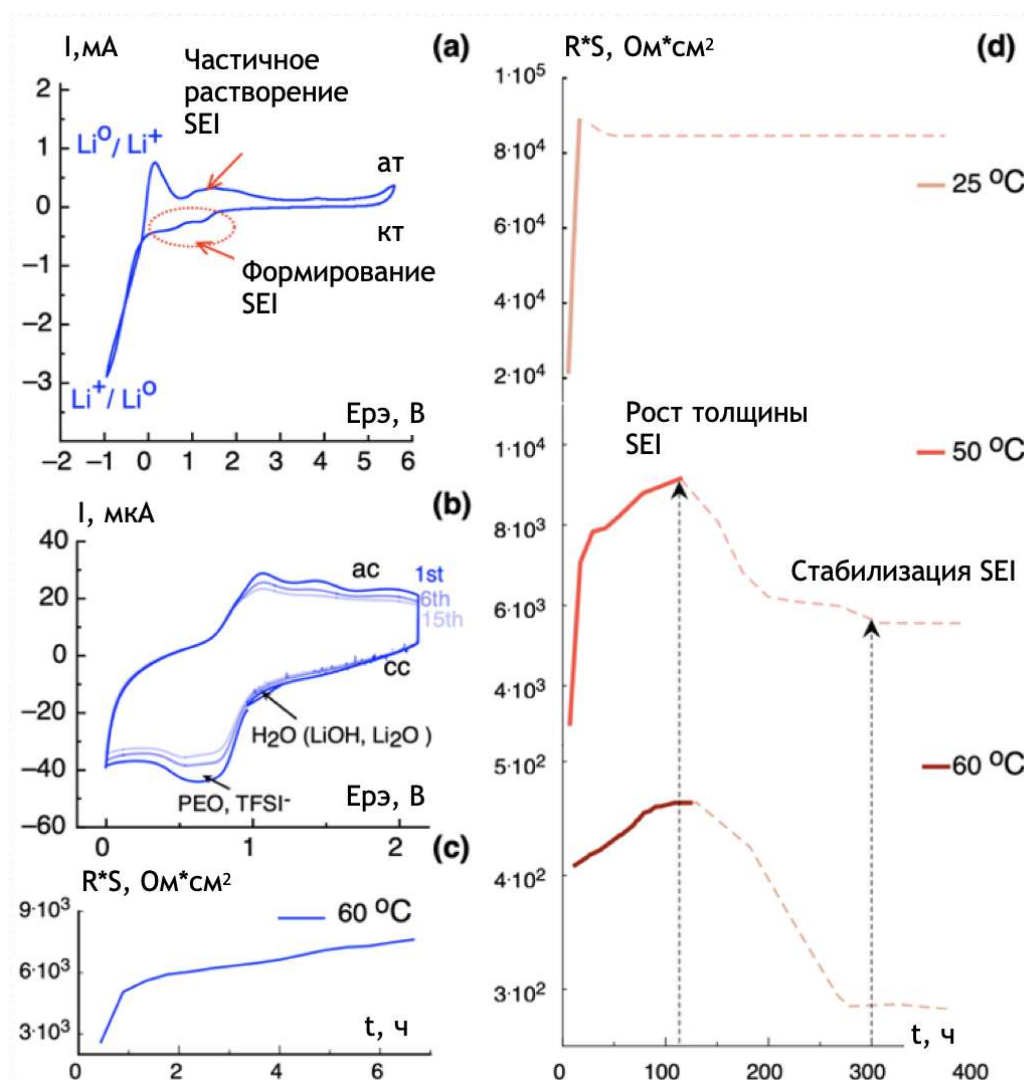
**Рисунок 10.** Снимки оптической поляризационной микроскопии пленок ТПЭ ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, (слева) ЭО:Li = 20:1, ПВДФ меняется от 0% до 40% масс, (справа) ЭО:Li = 8:1 и ПВДФ = 30% масс.

**Пятая глава** посвящена разработке нового подхода по изучению химии поверхности лития при контакте с полимером. Доступ к границе раздела литий/полимер затруднен для большинства известных инструментальных методик. С целью решения проблемы в работе разработана модельная система для изучения реакции полиэтиленоксида с металлическим литием непосредственно в экспериментальной ячейке с помощью методов РФЭС и РСП. Результаты дополнены данными элетрохимических измерений и расчетами методом квантово-химического моделирования

В первом разделе для исследования поверхностного слоя на границе Li/ПЭО был использован метод циклической вольтамперометрии, в ходе которой литий осаждали в трехэлектродной ячейке на никелевом рабочем электроде в ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI электролите. На кривых ЦВА в дополнение к пикам осаждения/растворения лития (рис. 11a) наблюдалась дополнительная необратимая катодная волна между 2В – 0В (отн. Li/Li<sup>+</sup>) (рис. 11a,b), отнесенная нами к образованию SEI в результате восстановления ПЭО. В то же время интегральная интенсивности необратимой катодной волны, связанной с восстановлением анионов соли TFSI-[10] и ПЭО до ROCOLi [18] и анодной волны растворения продуктов

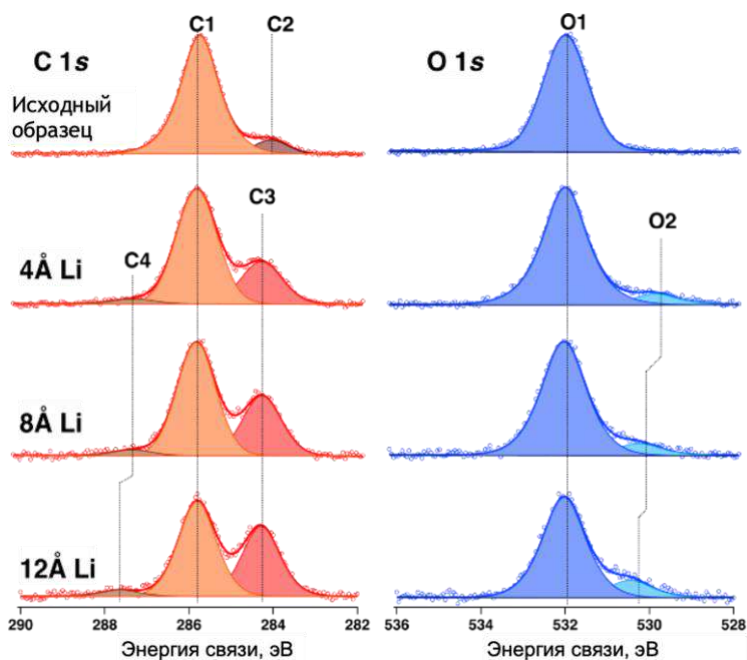


восстановления ПЭО уменьшается с каждым циклом (рис. 11b). Это может быть связано с постепенным замедлением роста пассивирующего слоя, что согласуется с результатами импедансной спектроскопии, выполненной в конце каждого цикла восстановления вблизи 0 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) (рис. 11c). По результатам импедансной спектроскопии в двухэлектродных ячейках  $\text{Li}/\text{Li}$  при температурах  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  также наблюдалось значительное увеличение сопротивления на границе литий/ПЭО, ассоциируемое с образованием SEI (рис. 11d). Однако, со временем скорость роста значительно замедляется. Можно предположить, что на каком-то этапе образуется стабильный пассивирующий слой с толщиной, достаточной для предотвращения дальнейшей реакции полимера с электродом.



**Рисунок 11.** (а) ЦВА процессов осаждения-растворения лития на рабочем электроде в ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI ТПЭ в 3ех электродной электрохимической ячейке (ЭЯ): Ni(PE), Li(ВЭ), Li(ЭС),  $T = 60^\circ\text{C}$ , скорость развертки потенциала  $v = 1.25$  мВ/с, поверхности рабочего электрода  $S = 4.2\text{cm}^2$ , (b) Эволюция поверхностного слоя в течение 15 циклов ЦВА в ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI, (c) изменение удельного сопротивления поверхностной пленки в течение 15 циклов ЦВА (по шкале времени времени), (d) изменение удельного сопротивления поверхностной пленки на Li электроде в ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI со временем в 2-электродной симметричной Li/Li ячейке при потенциале разомкнутой цепи и температурах:  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$   $T = 60^\circ\text{C}$ .

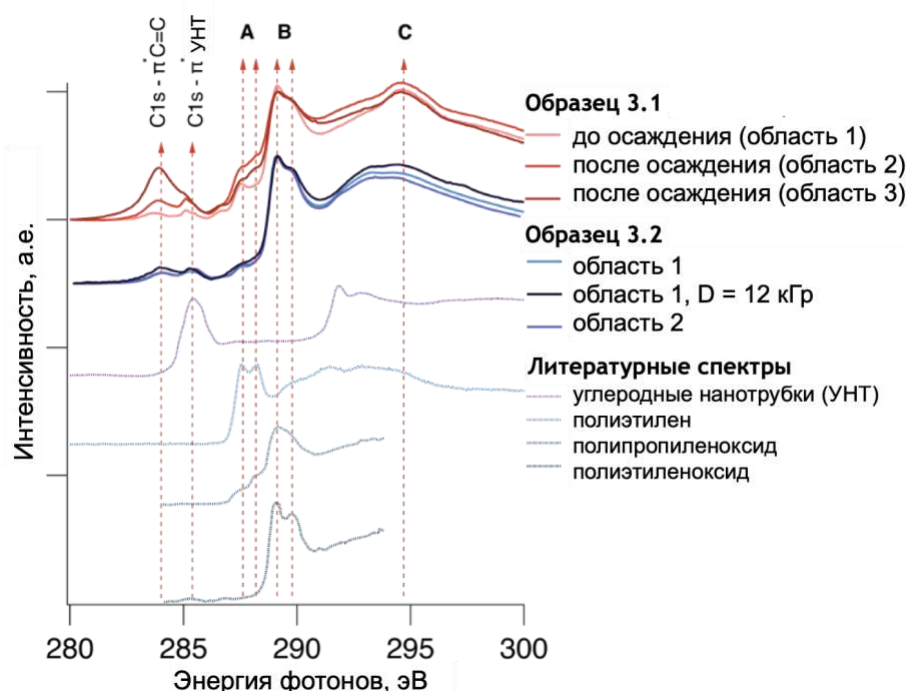
Во втором и третьем разделах приводятся результаты определения химического состава поверхности ПЭО до и после осаждения лития методом *in situ* РФЭС и РСП. Для этого на поверхность чистого ПЭО поэтапно осаждали монослои лития методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) в условиях СВВ. Измерения проводили до и в конце каждого шага после осаждения. РФЭС- спектры поверхности полимера показаны на рис. 12. Анализируя РФЭС-спектры можно видеть, что осаждение лития приводит к появлению углеродной компоненты C3 при 284,3 эВ, т.е. при более низкой, чем для C-C, энергии связи и компоненты, относимой к эфирной форме кислорода O3 при 529,9 - 531,2 эВ (оксид-подобный кислород). Вероятное объяснение механизма реакции полимера с литием может быть описано следующим образом: атом лития вызывает разрыв связи C-O с последующим образованием алкоксидной группы и алкильного радикала. Последние могут участвовать в процессе диспропорционирования/рекомбинации, который приводит к образованию полиэтиленовых фрагментов или виниловых групп на конце цепи при обрыве ее роста. Обе новые формы углерода и кислорода появляются в спектрах РФЭС в виде пиков с более низкой энергией связи, чем исходные. Результаты РФЭС были независимо подтверждены результатами спектроскопии рентгеновского поглощения (метод полного электронного выхода (ПЭВ)).



**Рис.12.** Рентгеновские спектры C1s и O1s поверхности ПЭО до и после осаждения лития.

На рис. 13 показаны спектры ПЭВ C K-края для ПЭО до и после осаждения лития в условиях СВВ. Исходный спектр C 1s чистого ПЭО (светло-красного цвета) имеет все характерные особенности, описанные для чистого ПЭО в литературе [11–13]. Существенные различия в спектрах ПЭО до и после осаждения были обнаружены после первого осаждения Li, а именно увеличение интенсивности компоненты при 287,5/288 эВ, что соответствует C1s→σ\*<sub>C-H</sub>/резонансу Ридберга в полиэтиленовом фрагменте. Его интенсивность также

возросла после второго этапа осаждения. Предположительно, этот новый компонент может быть связан с переходом  $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$  с орбитали углерода  ${}^2C$ , включенной в цепочку насыщенных углеродных атомов и не связанной напрямую с атомом кислорода, подобным углероду в структурах полипропилена и полипропиленоксида [11]. Вновь появившийся резонанс смещен на 1,2 В относительно резонанса  $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  при 289,2/ 290 эВ от углерода  ${}^1C1s$ , значение близко к сдвигу энергии 1,5 В между двумя уровнями ядра  $C1s$  этого соседнего углерода. Кроме того, не было обнаружено различий в спектрах, полученных во процессе временной экспозиции до осаждения  $Li$ . Таким образом, можно сделать вывод, что появление новой компоненты после осаждения  $Li$  не связано с повреждением полимерного пучка, а вызвано реакцией взаимодействием лития с ПЭО с образованием фрагментов полиэтилена, т.е. полимера с высоким содержанием насыщенных углеводородных связей.



**Рис.13.** Спектры полного электронного выхода К-края  $C 1s$  (ПЭВ  $C$  К-края) до PVD осаждения моно слоя  $Li$  и после 1го и 2го осаждения (по 10 мин при токе 8А), обозначенные цветом от светлого до темно-красного цвета соответственно. Синим цветом показаны спектры ПЭВ  $C$  К-края, полученные в одной и той же области образца ПЭО/УНТ с интервалом в несколько минут (доза 12кГр) и в другой области без осаждения  $Li$ . Лит. спектры[14].

В четвертом разделе проводятся результаты моделирования пути реакции  $Li$ -ПЭО в рамках теории функционала электронной плотности. Анализируя спектральные наблюдения, можно предположить, что реакция между литием и молекулой ПЭО протекает по радикальному механизму, проходящему через три стадии: инициирование цепи, рост цепи и обрыв цепи, в ходе которых образуются продукты, наблюдаемые в РФЭС и РСП-спектрах (рис. 14).

Для проверки термодинамической возможности протекания процесса разрыва цепи полиэтиленоксида с образованием полиэтилена и алкоксидов лития, был смоделирован путь

реакции в рамках теории функционала электронной плотности. Рассматривался процесс восстановительного расщепления одиночной молекулы ПЭО, содержащей  $n$  мономерных сегментов,  $(-C_2H_5O-)_n$ , оканчивающихся гидроксильными группами. Разрыв связи  $CH_2-O$  сопровождается поворотом торсионного угла фрагмента  $-CH_2-CH_2-$  из заторможенной конформации в заслонённую. После разрыва связи  $C-O$  атом лития координируется четырьмя атомами кислорода, которые расположены по углам искаженного тетраэдра с одной более короткой связью  $Li-O$  (1,75-1,8 Å), соответствующей алкоксидной группе, и тремя более длинными связями (2,0-2,1 Å) (рис. 15а). В ходе моделирования показано, что модельные молекулы с 5 и более мономерами являются хорошим приближением реальной полимерной цепочки квазибесконечной длины (рис. 15b). Энергетический ландшафт вдоль пути реакции изображен на рис. 15(с). Нулевая энергия соответствует системе с изолированным атомом лития и молекулой ПЭО. Оба элементарных шага (А и В) протекают с отрицательным изменением свободной энергии, что делает весь процесс термодинамически выгодным. Наибольший тепловой эффект наблюдается при наличии в цепи 5 и более мономеров. Также был рассчитан путь по отношению к объемному литию ( $Li_{(s)}$ ) на рис. 15(с). Это приводит к увеличению энергии структур 2 и 3 рис.15(а) на величину энергии когезии лития (38 ккал/моль). В этом случае восстановительное расщепление возможно только для молекул с 5 и более мономерами, поскольку для остальных свободная энергия продуктов (3) превышает исходные реагенты (1).

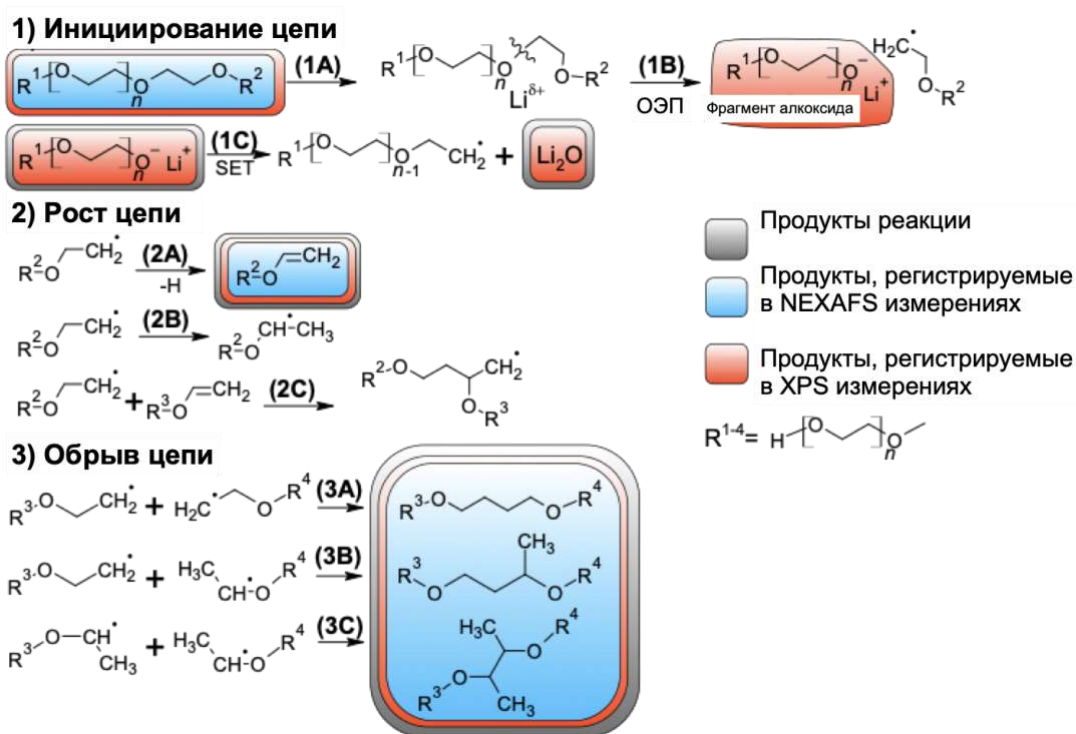
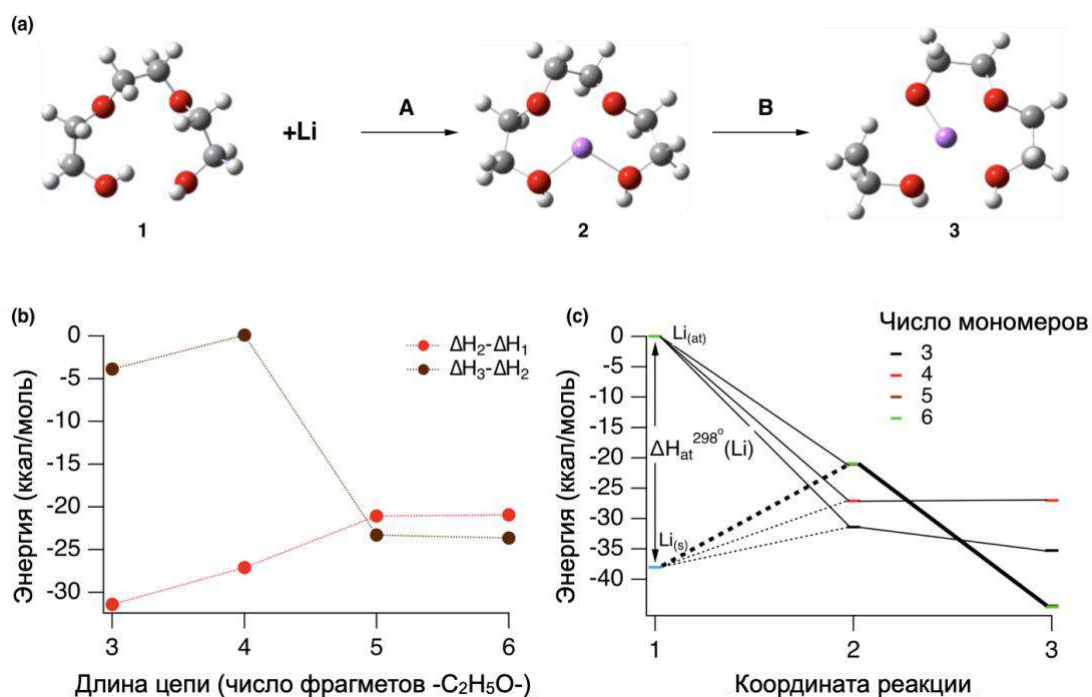


Рисунок 14. Схема реакции восстановления полимера ПЭО металлическим литием.



**Рисунок 15.** а) Схема реакции для цепи с 3 мономерами. б) Зависимость изменения энергии самосогласованного поля 1-го и 2-го этапов от длины цепи. в) Энергетический ландшафт вдоль пути реакции.

## Выводы

1. Исследование реакционной способности лития методом импедансной спектроскопии показало, что использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4M LiTFSI (3.33 моль/кг) в ПК приводит к образованию слоя SEI с меньшим удельным сопротивлением; такой слой стабилизирует поверхность, предотвращая дальнейшую реакцию лития с электролитом. При этом ионная проводимость электролита падает с увеличением концентрации, поэтому оптимальная концентрация соли находится в диапазоне от 4M до 5M (от 3.33 до 4.17 моль/кг). Показано, что повышение концентрации электролита приводит к расширению окна электрохимической стабильности электролита из-за уменьшения содержания молекул растворителя в электролите.

2. Продемонстрирована возможность мониторинга формирования SEI и электроосаждения лития в жидких карбонатных электролитах при помощи рефлектометрии тепловых нейтронов. Благодаря повышению чувствительности за счет замены протонированного растворителя (h-ПК) на дейтерированный (d-ПК), удалось определить изменение толщины, шероховатости и среднего SLD (дающего косвенную информацию о составе) осажденных слоев толщиной до нескольких нанометров, чего не позволяют традиционно применяемые *in situ* методики. При помощи НР показано, что в электролите с высокой концентрацией соли 5M (4.17 моль/кг) в сравнении с разбавленным 0.1M (0.08 моль/кг) образуется более тонкий SEI, а в дальнейшем при осаждении лития удастся получить более гладкие слои, шероховатость которых меняется незначительно по мере увеличения толщины слоя.

3. В результате оптимизации состава удалось получить новые ТПЭ на основе ПЭОхLiTFSI \*m%ПВДФ с высокой (среди других ТПЭ) проводимостью 0,1 мСм/см при 25°C за счет добавки ПВДФ и увеличения доли соли в общей смеси. Показано, что добавление ПВДФ к смеси LiTFSI/ПЭО позволяет получать механически стабильные свободно стоящие (т.е. без подложки) пленки ТПЭ в широком диапазоне весовых фракций ЭО:Li и ПВДФ. Модификация состава при помощи ПВДФ не только позволяет улучшать механические свойства ТПЭ при комнатной и более высоких температурах, но и не препятствует диссоциации соли LiTFSI. По данным ИК-Фурье спектроскопии и расчетов ТФП установлено, что ПВДФ участвует в координации ионов Li<sup>+</sup> атомами фтора и способствует диссоциации LiTFSI, что позволяет достичь достаточных значений проводимости около 0,3 мСм/см при 60°C. Как подтверждают рентгенограммы и результаты ДСК, пленки с 30 мас.% ПВДФ и ЭО:Li 6:1 (ПЭО<sub>6</sub>LiTFSI\*30%ПВДФ) остаются в аморфном состоянии при охлаждении даже до комнатной температуры, а проводимость – относительно высокой (0,1 мСм/см) для ТПЭ при данной температуре.

4. По результатам исследований границы ПЭО-LiTFSI/Li и анализа обобщенных данных электрохимических измерений, *in situ* РФЭС и РСП показано формирование пассивирующего слоя на литии при контакте с полимерным электролитом ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI и предложен механизм реакции ПЭО с литием, которая протекает с разрывом связи С-О в молекуле полимера и образованием фрагментов алкоксида RO<sub>2</sub>Li и оксида лития Li<sub>2</sub>O, а также алкильных радикалов с последующей рекомбинацией последних и образованием резистивных фрагментов полиэтилена. Результаты расчетов по методу ТФП подтвердили, что процесс восстановительного расщепления ПЭО литием является термодинамически благоприятным для молекул, состоящих из 5 или более звеньев окиси этилена.

## Список цитируемой литературы

1. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries // *Chem Mater*. 2010. Vol. 22, № 3. P. 587–603.
2. Peled E., Golodnitsky D., Penciner J. Handbook of Battery Materials // *The Anode/Electrolyte Interface* / ed. Besenhard J.O., (VCH) V.C. 1999. P. 419–456.
3. Xu W. et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries // *Energ Environ Sci*. 2013. Vol. 7, № 2. P. 513–537.
4. Peled E. Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface. // *Journal of Power Sources*. 1983. № 9. P. 253–266.
5. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // *J Electrochem Soc*. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719.
6. Long L. et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J Mater Chem A*. 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10069.
7. Yu X., Manthiram A. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries // *Energ Environ Sci*. 2018. Vol. 11, № 3. P. 527–543.
8. Owejan J.E. et al. Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry // *Chem Mater*. 2012. Vol. 24, № 11. P. 2133–2140.
9. Wen S.J. et al. FTIR characterization of ПЭО + LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> electrolytes // *J Electroanal Chem*. 1996. Vol. 408, № 1–2. P. 113–118.
10. Chusid O. et al. Studies of the interface between lithium electrodes and polymeric electrolyte systems using in situ FTIR spectroscopy // *J Power Sources*. 2001. Vol. 97. P. 632–636.
11. NEXAFS Spectroscopy and Microscopy of Natural and Synthetic Polymers.
12. Li Y. et al. A study of the initial film growth of PEG-like plasma polymer films via XPS and NEXAFS // *Appl Surf Sci*. 2014. Vol. 288. P. 288–294.
13. Kikuma J., Tonner B.P. XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge // *J Electron Spectrosc*. 1996. Vol. 82, № 1–2. P. 53–60.
14. Sham T.-K., Ade H., Urquhart S. Chemical Applications of Synchrotron Radiation // *Adv Ser Phys Chem*. 2002. P. 285–355.
15. Hantsche H. High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database. By G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester 1992, 295 pp., hardcover, £ 65.00, ISBN 0-471-93592-1 // *Adv. Mater*. 1993. Vol. 5, № 10. P. 778–778.



## Основные публикации по теме диссертации

Список статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ:

1. M.V. Avdeeva, A.A. Rulev, **E.E. Ushakova**, L.V. Yashina, D.M. Itkis./ Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 424. P. 378–382. Импакт-фактор – 7.15 (WoS), доля участия – 40%

2. V. I. Petrenko, I. V. Gapon, A. A. Rulev, **E. E. Ushakova**, E. Y. Kataev, L. V. Yashina, D. M. Itkis, M. V. Avdeev./ Studies of electrochemical interfaces by TOF neutron reflectometry at the IBR-2 reactor // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. Vol. 994, № 1. P. 012006. Импакт-фактор – 3.4 (WoS), доля участия – 30%

3. M. V. Avdeev, A. A. Rulev, **E.E. Ushakova**, Y. N. Kosiachkin, V. I. Petrenko, I. V. Gapon, D.M. Itkis./ On nanoscale structure of planar electrochemical interfaces metal/liquid lithium ion electrolyte by neutron reflectometry // *Appl Surf Sci.* 2019. Vol. 486. P. 287–291. Импакт-фактор – 7.15 (WoS), доля участия – 40%

4. **E. E. Ushakova**, A. V. Sergeev, A. Morzhukhin, F. S. Napolskiy, O. Koval'chuk, A. V. Chertovich, L. V. Yashina and D. M. Itkis./ Free-standing Li + -conductive films based on PEO–PVDF blends // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 27. P. 16118–16124. Импакт-фактор – 3.9 (WoS), доля участия – 70%

5. Y. N. Kosiachkin, I. V. Gapon, A. A. Rulev, **E.E. Ushakova**, D. G. Merkel, L. Bulavin./ Structural Studies of Electrochemical Interfaces with Liquid Electrolytes Using Neutron Reflectometry: Experimental Aspects // *J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. Vol. 15, № 4. P. 787–792. Импакт-фактор – 0.4 (WoS), доля участия – 30%

6. **E. E. Ushakova**, A. Frolov, A. Revenguk, D. Usachov, D. Itkis, L. Yashina./Solid electrolyte interface formation between lithium and PEO-based electrolyte // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 589. P. 153014. Импакт-фактор – 7.15 (WoS), доля участия – 70%

## Благодарности

Выражаю глубокую признательность своему научному руководителю Иткису Даниилу Михайловичу, а также Яшиной Ладе Валерьевне за предоставленную возможность выполнения данной работы, внимание, всестороннюю помощь и поддержку в ходе выполнения работы и при обсуждении результатов. Признательна М.В. Авдееву, А.С. Фролову, А.А. Рулеву, А.В. Сергееву, Ф.С. Напольскому за помощь в получении результатов, а также участие в их обсуждении. Отдельную благодарность выражаю сотрудникам установок *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» (Санкт-Петербург, Россия), *RGBL* синхротронного центра *BESSY II* (Берлин, Германия), линии GRAINS нейтронного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия) за помощь в проведении экспериментов. Благодарю А.С. Фролова и А.В. Сергеева за выполнение расчетов методом ТФП. За ценные замечания при подготовке текста диссертационной работы благодарю имя рецензента. Искреннюю благодарность выражаю коллективу группы материалов для электрохимической энергетики и лаборатории химических источников тока ИХФ РАН им. Семенова за поддержку и дружескую атмосферу, а также сотрудников кафедры неорганической химии химического факультета и преподавателей факультета наук о материалах за ценные знания, полученные в ходе обучения в МГУ имени М.В. Ломоносова.