

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от 28 июня 2024 г. № 158

О присуждении Ушаковой Елене Евгеньевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом 17 мая 2024 г., протокол № 156.

Соискатель Ушакова Елена Евгеньевна, 1987 года рождения, в 2017 году окончила химический факультет государственного университета «Дубна». В период подготовки диссертации Ушакова Елена Евгеньевна обучалась в очной аспирантуре химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова по специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» с 01.10.2017 г. по 30.09.2021 г. В настоящий момент соискатель не работает.

Диссертация выполнена в лаборатории неорганического материаловедения на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

Иткис Даниил Михайлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических источников тока Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

Официальные оппоненты:

Ярошенко 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

Соискатель имеет 6 статей, все 6 по теме диссертации, все 6 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. M.V. Avdeev, 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. Napol'skiy, 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%

На автореферат диссертации поступило 2 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твёрдого тела, что подтверждается наличием публикаций, соответствующих данной специальности, в высокорейтинговых журналах.

Ярмоленко Ольга Викторовна является ведущим экспертом в области разработки полимерных электролитов для химических источников тока, **Иванищев Александр Викторович** и **Захаркин Максим Валерьевич** – ведущие специалисты в области синтеза и исследования катодных материалов для химических источников тока.

Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой получены следующие **результаты**:

1. В результате исследования реакционной способности лития методом импедансной спектроскопии показано, что использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4М LiTFSI (3.33 моль/кг) пропиленкарбонате приводит к образованию межфазного слоя твердого электролита с меньшим удельным сопротивлением, который стабилизирует поверхность и предотвращает дальнейшую реакцию лития с электролитом. Оптимальная концентрация соли находится в диапазоне от 4М до 5М (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 значения плотности длины рассеяния нейтронов осажденных слоев толщиной до нескольких нанометров, что не позволяют традиционно применяемые *in situ* методики. Показано, что 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 удается получить более гладкие слои, шероховатость которых меняется незначительно по мере увеличения толщины слоя.

3. В результате оптимизации состава получены 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 позволяет улучшать механические свойства ТПЭ при комнатной и более высоких температурах без подавления диссоциации соли LiTFSI. По данным РФА и ДСК, пленки с 30 мас.% ПВДФ и ЭО:Li 6:1 (ПЭО₆LiTFSI*30%ПВДФ) остаются в аморфном состоянии при охлаждении 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 ПЭО₂₀LiTFSI и предложен механизм реакции ПЭО с литием, которая протекает с разрывом связи С-О в молекуле полимера и образованием фрагментов алкоксида ROLi и оксида лития Li₂O, 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.

Практическая значимость работы Ушаковой Е.Е.:

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).

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- 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 и стабилизирует поверхность лития.
2. Метод нейтронной рефлектометрии (НР), особенно в дейтерированном растворителе, позволяет проводить *in situ* мониторинг процессов формирования SEI и электроосаждения лития в жидких карбонатных электролитах.

3. Электролит с высокой концентрацией соли 5М (4.17 моль/кг) вызывает образование более тонкого и гладкого слоя SEI.

4. Добавление поливинилиденфторида (ПВДФ) к смеси соли лития с полиэтиленоксидом (LiTFSI/ПЭО) механически стабилизирует свободно стоящие аморфные пленки ТПЭ в широком диапазоне весовых фракций ЭО:Li и ПВДФ, способствует диссоциации LiTFSI за счет координации ионов Li⁺ атомами фтора и формирует пассивирующий слой SEI.

На заседании 28 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Ушаковой Е.Е. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 22, против нет, недействительных бюллетеней 1.

Заместитель председателя
диссертационного совета МГУ.014.8
д.х.н., проф., член-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8
к.х.н.

Еремина Е.А.