

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Ушаковой Елены Евгеньевны**  
**на тему: «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами»**  
**по специальности 1.4.15 – химия твердого тела**

Технология хранения энергии на основе перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относится к наиболее актуальным направлениям современной науки. Автономные устройства энергообеспечения на основе ЛИА используются для питания как небольших портативных устройств, так и для значительно более крупных электрических транспортных средств и стационарных систем хранения энергии. Эти области применения требуют дальнейшего увеличения их емкостных и мощностных характеристик (работоспособности при высоких скоростях заряда и разряда), снижения скорости деградации при циклировании и хранении. Это стимулирует поиск новых и модификацию уже используемых электродных материалов. Очень остро стоит вопрос о дальнейшем развитии технологий хранения энергии с использованием электроаккумулирующих систем, альтернативных литий-ионным. К ним относятся системы, использующие металлический литий как материал отрицательного электрода: например, литий-металлические, литий-серные или литий-кислородные электрохимические системы. Одна из основных причин, препятствующих успешному развитию перезаряжаемых электрохимических систем с металлическим литиевым анодом и неводными жидкими электролитами – это неоднородность по составу, структуре и морфологии, а также нестабильность и невоспроизводимость при формировании поверхностного твердоэлектролитного слоя (Solid Electrolyte Interphase, SEI), образующегося на поверхности анода в контакте с электролитом на основе аprotонных растворителей и солей лития. В настоящее время развиваются различные подходы по стабилизации SEI и управлению его свойствами. Так, например, один из таких подходов – использование нового класса неводных жидких электролитов типа «растворитель в соли» (PVC или “solvent - in - salt”, (SIS)) с высокой

концентраций соли, называемых также суперконцентрированными электролитами. Преимущество такого подхода состоит в уменьшении концентрации молекул сольвента, что снижает интенсивность взаимодействия поверхности анода с электролитом, и в повышении концентрации ионов лития и, как следствие, проводимости по этим ионам. Другой подход – применение твердых полимерных электролитов (ТПЭ) – имеет схожий механизм действия: использование полимеров вместо традиционных сольвентов снижает реакционную способность таких электролитов по отношению к поверхности анода, что способствует образованию тонких и стабильных слоев SEI. Предполагается, что более глубокое понимание химии поверхности лития в контакте с полимерными электролитами поможет достигнуть повышения производительности и стабильности функционирования литий-аккумулирующих систем с металлическим литиевым анодом. По этой причине направление исследований диссертационной работы Ушаковой Е.Е. «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами» является несомненно актуальным в настоящее время.

**Целью 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-трифтормульфонилимид лития (LiTFSI) в пропиленкарбонате (ПК), а также твердым полимерным электролитом на основе LiTFSI в матрице полиэтиленоксида (ПЭО).

Для достижения цели диссертационной работы были последовательно поставлены и решены 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.

**Научная новизна работы и Положения, выносимые на защиту** объединены и сформулированы следующим образом:

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 ТПЭ 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. ((ПЭО6LiTFSI\*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 кислородов в ПЭО, что позволяет достичь рабочих значений проводимости ТПЭ при нагревании.

8. При контакте лития с полимерным электролитом ПЭО20LiTFSI без наложения потенциала на поверхности металла формируется пассивирующий слой SEI. Согласно предложенному механизму реакция восстановительного расщепления ПЭО литием протекает с разрывом связи C-O в молекуле полимера и образованием фрагментов алcoxида 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.

**Практическая ценность работы** заключается в том, что:

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).

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

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе Ушаковой Е.Е., прошли **серьёзную апробацию**: автор приняла личное участие более чем в 10 конференциях, симпозиумах и совещаниях международного и всероссийского уровня, проводимых как в России, так и за рубежом.

Всего Ушаковой Е.Е. в рамках представленной диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, а также индексируемых в российских и международных системах цитирования: РИНЦ, Web of Science, Scopus. Имеется также 11 тезисов в сборниках докладов конференций.

Результаты, изложенные в диссертации Ушаковой Е.Е., имеют **важное значение** для развития науки о материалах в области электродных материалов для литиевых электрохимических систем и аккумуляторов на их основе. Основные результаты диссертационного исследования Ушаковой Е.Е. можно сформулировать следующим образом:

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 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 жидкых карбонатных электролитах при помощи рефлектометрии тепловых нейtronов. 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 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 удалось получить новые ТПЭ на основе ПЭОxLiTFSI\*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 (ПЭО6LiTFSI\*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 ПЭО20LiTFSI и предложен механизм реакции ПЭО с литием, которая протекает с разрывом связи C-O в молекуле полимера и образованием фрагментов алcoxида ROLi 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.

**Структура** диссертации Ушаковой Е.Е. – традиционная: она изложена на 148 страницах машинописного текста, иллюстрирована 54 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 256 ссылок. Работа состоит из введения, восьми глав, включая обзор литературы, заключения, выводов, списка цитируемой литературы.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована.

#### **Замечания по диссертации:**

1. Имеется неполная согласованность названия диссертации с ее целью и задачами. Так, судя по названию, в диссертации рассматривается взаимодействие анодов литиевых электрохимических систем с полимерными электролитами. В цели же работы круг электролитных сред расширяется также на жидкие электролиты с высокой концентрацией соли. Цель работы

также сформулирована не вполне удачно: цель должна максимально обобщать содержание диссертации, поэтому фраза «в частности», предполагающая приведение отдельных примеров, неуместна в формулировке цели. Возникает недопонимание: ограничивается ли круг объектов исследования этими конкретными примерами или это лишь часть поставленных и решенных задач исследования? Логично детализацию проблематики работы привести в задачах.

2. А вот в задачах как раз не просматривается детализация: конкретные объекты исследования в них не фигурируют, и их формулировки выглядят более общими, нежели цель работы. В то же время, задачи выглядят довольно разрозненными и не просматривается их единство в достижении цели работы. Однако, эти замечания не касаются содержания самих блоков работы, а скорее структурирования диссертации и автореферата, обоснования их логической связанности и единства.

3. Научная новизна работы по замыслу автора раскрывается в положениях, выносимых на защиту. Такой подход вполне оправдан, однако вызывает критику его реализация. Во-первых, положений чрезмерно много – их целых 8! Такое количество положений чрезмерно даже для докторской, а тем более для кандидатской диссертации. Во-вторых, много – не всегда хорошо: каждое из положений не является каким-то крупным достижением, поэтому положения можно объединить и обобщить, либо выделить из них какие-то наиболее значимые, оставив 3-4 положения. Также не следует излишне подробно описывать каждое из положений, словно они сами себя защищают. Достаточно обозначить каждое из наиболее крупных и значимых достижений работы с тем, чтобы в дальнейшем их раскрыть в текстах диссертации и автореферата, а также в ходе доклада на защите.

4. В качестве замечаний по существу исследования можно упомянуть следующее. В работе применялся метод спектроскопии электрохимического импеданса (EIS), однако обсуждение подходов к анализу экспериментальных данных и результатов этого анализа выглядит весьма поверхностным. Так на с. 65-67 диссертации представлено лишь описание измерительной методики

и предложены электрические эквивалентные схемы для моделирования импедансных спектров. При этом отсутствует какой-либо критический анализ этих схем. Между тем, выбор схемы – наиболее проблематичный и неоднозначный этап анализа импедансных данных. Следует также отметить, что все эти схемы содержат так называемый элемент постоянной фазы (СРЕ), который не имеет четкого физического смысла, а лишь формально описывает экспериментальный спектр импеданса. Вызывает также недоумение, почему для одной и той же системы, но при различающихся температурах предлагается использовать схемы разного вида с различным количеством элементов? Это обстоятельство ставит под сомнение однозначность найденных и представленных на с. 82 диссертации и на с. 10 автореферата зависимостей сопротивления SEI от различных экспериментальных условий. Между тем, для поверхностных слоев на металлическом литиевом электроде имеются фундаментальные работы, например, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1455-1464; *Electrochimica Acta* 42 (1997) 179-189; *Russian Journal of Electrochemistry* 34 (1998) 584-590; *Russian Journal of Electrochemistry* 34 (1998) 591-599, в которых детально описаны подходы к определению электрохимических характеристик SEI на металлическом литии и различных его сплавах в электролитных средах, очень схожих с используемыми в рассматриваемой диссертационной работе.

Перечисленные замечания и вопросы по диссертации носят частный, либо уточняющий характер и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертационная работа Ушаковой Елены Евгеньевны «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – химия твердого тела (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, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук,

на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Ушаковой Елене Евгеньевне ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор кафедры физической химии Института химии  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Иванищев Александр Викторович

10.06.2024 г.

Контактные данные:

Раб. тел. (8452)516413; e-mail: [jvanischevav@inbox.ru](mailto:jvanischevav@inbox.ru)

Адрес места работы:

410012 г. Саратов, ул. Астраханская 83, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии

Подпись д.х.н., профессора Иванищева А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»

Кандидат политических наук

Семенова В.Г.

