

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

Диссертационная работа Ушаковой Е.Е. посвящена проблеме создания литий-металлических аккумуляторов, в частности исследованию процессов, протекающих на границе металлического лития с жидкими и полимерными электролитами, а также разработке твердых полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида с поливинилиденфторидом.

Задача создания аккумуляторов с анодами из металлического лития стояла уже давно, но из-за высокой реакционной способности лития по отношению к компонентам жидких электролитов внедрить в широкое производство данных систем пока не удалось, а большее распространение получили литий-ионные аккумуляторы, где литиевый анод был заменен на более безопасный углеродный материал.

Подобрать полностью инертные компоненты электролитов к литию практически нельзя, поэтому во время электрохимической реакции всегда образуется слой твердого электролита, так называемый «solid electrolyte interface» (SEI), который и определяет работоспособность литиевого аккумулятора в дальнейшем. Таким образом, слой SEI защищает поверхность лития от дальнейшей реакции с жидким электролитом. Проблема образования компактного слоя SEI с высокой ионной проводимостью по катионам Li^+ является ключом к решению проблемы создания литиевых аккумуляторов. Таким образом, *актуальность избранной диссидентом темы* не вызывает сомнений.

Ушакова Е.Е. исследовала реакционную способность металлического лития по отношению к твердым и жидким электролитам, в частности

установление возможности стабилизации интерфейсных слоев в контакте с жидким электролитом с высокой концентрацией соли (до 7 М) на основе LiTFSI в пропиленкарбонате (ПК), а также твердым полимерным электролитом на основе LiTFSI в матрице полиэтиленоксида (ПЭО).

Для этого был использован комплекс, состоящий как из различных методов получения интерфейсных слоев лития с жидким и полимерным электролитом, создания нового твердого электролита, так усовершенствования методик физико-химического исследования. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком научном уровне с использованием следующих методов исследования: циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, оптической микроскопии с поляризованным светом, рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (РСП), нейтронной рефлектометрии. Таким образом, обоснованность положений, выносимых на защиту, научных выводов диссертанта не вызывает сомнений.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается применением комплекса физико-химических методов анализа; согласованием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, в работе приведены результаты только воспроизводимых данных.

Научная новизна результатов работы состоит в том, что диссертант разработал новую методику получения полимерных электролитов на основе смеси полиэтиленоксида с поливинилидендифторидом и соли LiTFSI. Автор впервые применила метод нейтронной рефлектометрии (НР), позволяющий получать усредненную информацию о поверхности на границах раздела сред, для *in situ* мониторинга процессов формирования SEI из растворов соли лития в пропиленкарбонате. Разработанная методика замены протонированного пропиленкарбоната на дейтерированный повысила

чувствительность этого метода НР, что позволило определить качество SEI и литиевые осадки нанометровой толщины.

Диссертация состоит из литературного обзора, экспериментальной части (материалы и методы) и трех глав по результатам экспериментов. Общий объем составляет 148 страниц, включая 54 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 256 наименований.

Литературный обзор (глава 1) дает полное представление об известных к настоящему моменту данных по исследованию состава и свойств SEI на литиевом электроде в жидких и твердых электролитах. В обзоре описаны основные методы исследования SEI и подходы к его стабилизации на литиевом электроде в различных средах. В заключении выделены основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи проводимого исследования.

Во второй главе описаны материалы, оборудование и методы, использованные в работе.

В третьей главе представлены результаты изучения влияния SEI на процессы электроосаждения лития в электролитах на основе LiTFSI в пропиленкарбонате с различной концентрацией соли (от 0.1 до 7M) различными электрохимическими методами и методом *in situ* нейтронной рефлектометрии.

Четвертая глава посвящена синтезу полимерных электролитов на основе соли LiTFSI в смеси полиэтиленоксид – поливинилиденфторид, исследованию их проводимости и механических свойств.

В пятой главе изучены реакции полиэтиленоксида с металлическим литием непосредственно в экспериментальной ячейке с помощью методов РФЭС и РСП. Результаты дополнены данными электрохимических методов и квантово-химического моделирования.

Научные положения, выносимые автором на защиту, основаны на результатах проведенных исследований, четко сформулированы и

охватывают основные моменты, полученные в диссертационной работе, и полностью обоснованы.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликованы 6 статей в международных научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, четыре из которых относятся к quartile Q1. Работа многократно апробирована на всероссийских и международных конференциях. Содержание диссертационной работы соответствуют указанной специальности и журналы, где опубликованы основные результаты, рекомендованы для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

Замечания по тексту диссертации:

1) Полимерные пленки твердого электролита готовили из раствора пропиленкарбоната при 110 °C, затем вакуумировали при 100 °C. Как контролировалось остаточное количество растворителя? Известно, что температура кипения ПК более 250 °C, и обычно для отлива пленок используют более легкокипящие растворители, например, тетрагидрофуран ($T_{\text{кип}}=66 \text{ }^{\circ}\text{C}$). На ИК-спектрах пленок, представленных на рис.4.5 (стр.114), к сожалению, удалена характерная для карбонильной группы пропиленкарбоната область в районе 1790 cm^{-1} , а остальные пики накладываются на пики других компонентов полимерного электролита.

2) В главе 3 сравнивали образование SEI на поверхности лития из разбавленного раствора соли LiClO_4 и концентрированного раствора LiTFSI в пропиленкарбонате. Почему брали две разные соли, а не одну - LiTFSI?

3) Есть замечание к выводу к главе 5: «На кривых ЦВА в дополнение к пикам осаждения/растворения лития наблюдалась дополнительная необратимая катодная волна между 2В – 0В. Эта особенность была отнесена к образованию SEI в результате восстановления ПЭО». Но рисунке 5.1в у данной катодной волны указаны как ПЭО, так и анион TFSI⁻, что более правильно. В остальной части главы 5 изучается только реакция ПЭО с

металлическим литием. Но электролит состоит в первую очередь из соли электролита – LiTFSI, которая также может вступать в реакцию с металлическим литием и, вероятнее всего, именно она будет реагировать в первую очередь, а полимер ПЭО уже во вторую.

4) В тексте диссертации не хватает структурной и химической формулы соли LiTFSI. На странице 63 представлен неправильный перевод бис(трифторметансульфонил)имиид лия, должен быть «имиид». На странице 116 приведена неправильная химическая формула $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, а должна быть $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Также есть неправильные аббревиатуры LiTFS (с.70) и LiTFI (с.81).

5) В тексте встречаются опечатки и некорректные выражения:

Стр.14. «Кроме того, литий весьма экономичен и относительно широко распространен в природе».

Стр.18. «...при потенциале разомкнутой цепи (ПРЦ)».

Стр.21 «...по отношению к другой ячейке компоненты,».

Стр.32 «...сольватированные электронны...».

Стр.33 «защитной ион-проводящей пленки».

Стр. 34 «сольватную оболочку, состоящую из анионов соли».

Стр. 38 «такие соли, как LiBF_6 ».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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, а также 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.

Таким образом, соискатель Ушакова Елена Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующая лабораторией электрохимической динамики и электролитных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Ярмоленко Ольга Викторовна

18.06.2024



Контактные данные:

тел.: 7(905)5879740, e-mail: oyarm@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация:

02.00.05 – электрохимия, химические науки

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект акад. Семенова, д. 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, отдел Кинетики и катализа

Тел.: 8(496)5225625; e-mail: oyarm@icp.ac.ru