

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

Решение диссертационного совета от 24 мая 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 24 марта 2024 г., протокол № 158.

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.

Диссертация выполнена 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:

**Ярмоленко 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 5 статей, по теме диссертации – 5 статей, все 5 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, V.I. Bodnarchuk, **E.E. Ushakova**, V.I. Petrenko, I.V. Gapon, O.V. Tomchuk, V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, E. Yu. Kataev, L.V. Yashina, D.M. Itkis/ Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry // Applied Surface Science, 2017. Vol. 424. P. 378–382. Импакт-фактор – 7.15 (JIF), доля участия – 40%

2. M.V. Avdeev, A.A. Rulev, **E.E. Ushakova**, Ye.N. Kosiachkin, V.I. Petrenko, I.V. Gapon, E.Yu. Kataev, V.A. Matveev, L.V. Yashina, D.M. Itkis/ On nanoscale structure of planar electrochemical interfaces metal/liquid lithium ion electrolyte by neutron reflectometry // Applied Surface Science. 2019. Vol. 486. P. 287–291. Импакт-фактор – 7.15 (JIF), доля участия – 40%

3. **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 Advances. 2020. Vol. 10, № 27. P. 16118–16124. Импакт-фактор – 3.9 (JIF), доля участия – 70%

4. 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 // Journal of Surface Investigation.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. Vol. 15, № 4. P. 787–792. Импакт-фактор – 0.4 (JIF), доля участия – 30%

5. **E. E. Ushakova**, A. Frolov, A. Revenguk, D. Usachov, D. Itkis, L. Yashina./Solid electrolyte interface formation between lithium and PEO-based electrolyte // Applied Surface Science, 2022. Vol. 589. P. 153014. Импакт-фактор – 7.15 (JIF), 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 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. Исследование реакционной способности лития методом импедансной спектроскопии показало, что использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4М 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 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 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 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 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.

#### **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. 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. ((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  $\text{ROLi}$  и оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , 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.

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 твёрдого тела» из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 22, против – 0, 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.