

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  $\text{Li}^+$  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 C-O 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.

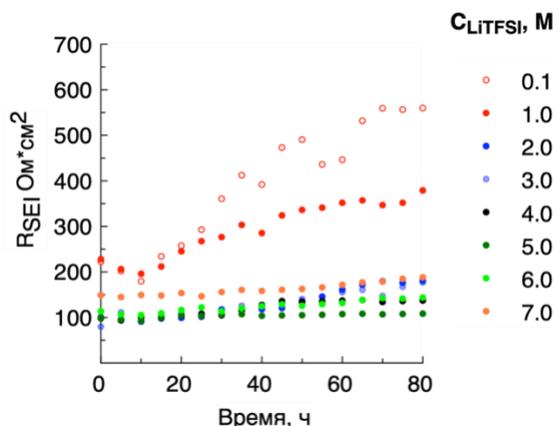
В третьем разделе перечислены инструментальные методы, используемые для исследования материалов: метод нейтронной рефлектометрии (НР) для исследования формирования SEI и электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли, оптической микроскопии с поляризованным светом для 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).

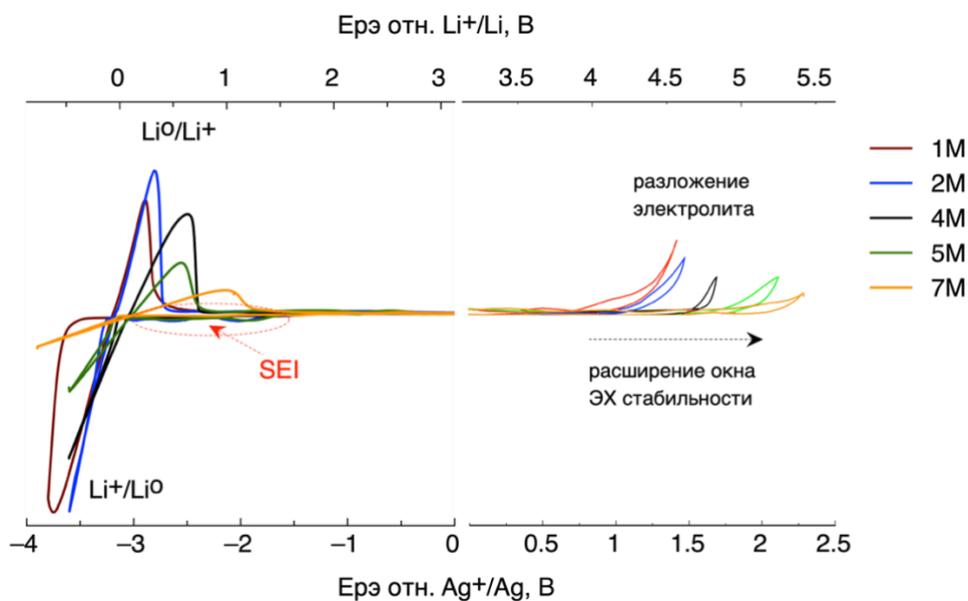
Как показано на рис. 1, с ростом концентрации исходное сопротивление SEI снижается, что может происходить из-за уменьшения толщины слоя, а также изменения химического состава

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)).

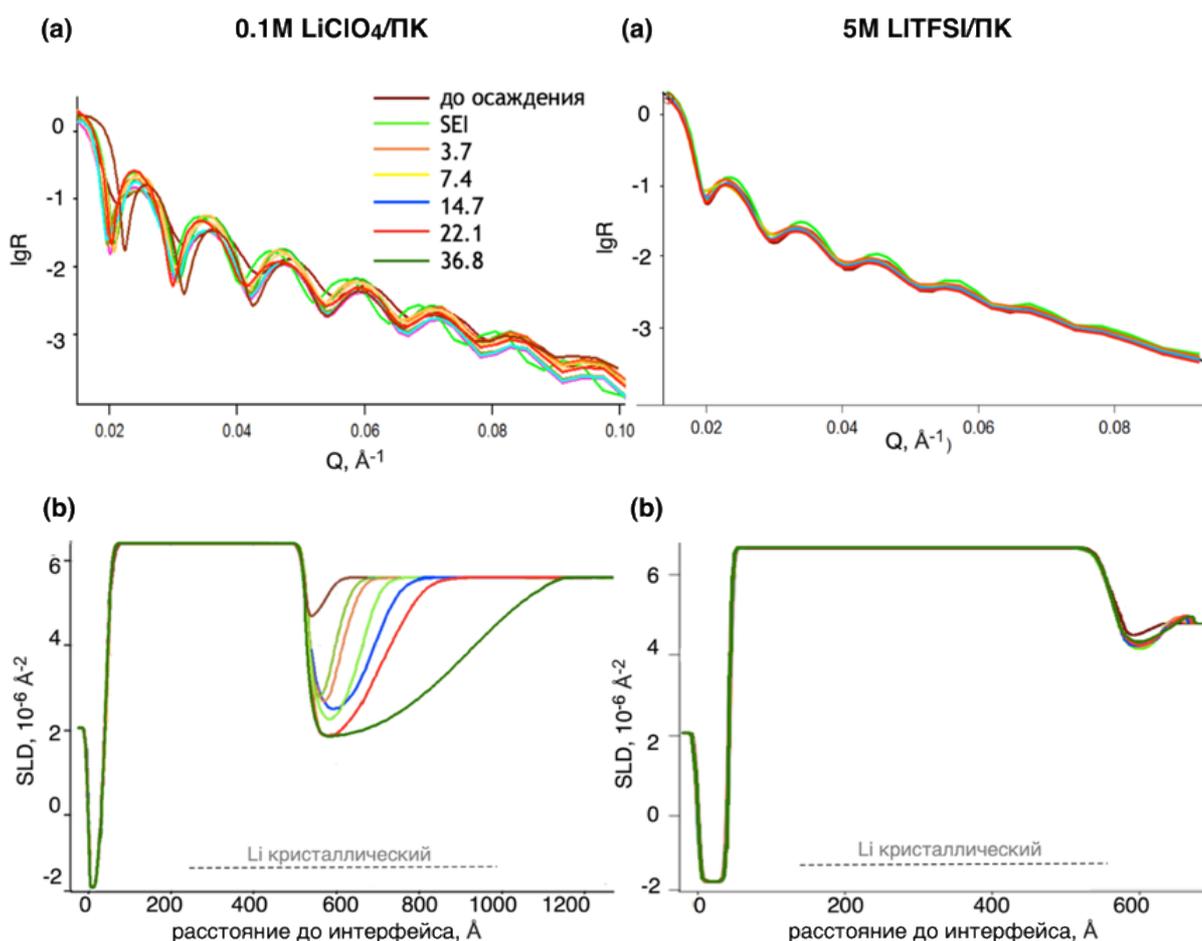
Результаты показали, что на первом цикле в электролитах с концентрацией соли выше 4М токи пиков восстановления электролита и осаждения лития – ниже, чем в 1М и 2М электролитах, следовательно, толщина образующихся слоев SEI и лития – меньше. При этом в электролитах с концентрацией от 4М LiTFSI/ПК и выше 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 пересаживания 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 пересаживания 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.

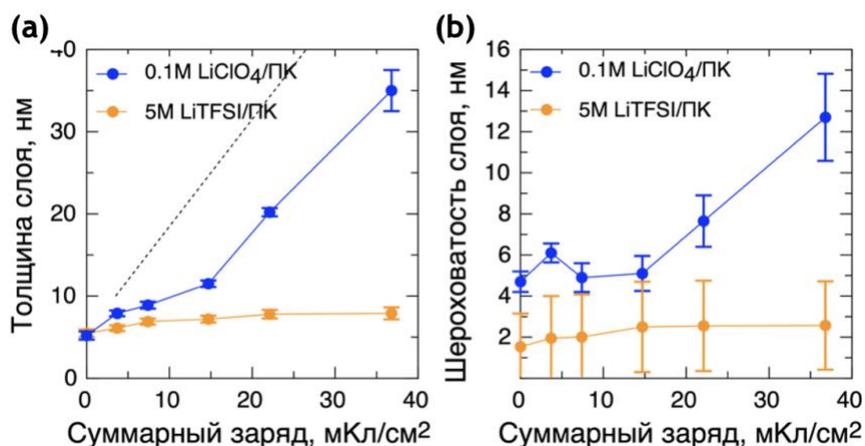
Второй раздел посвящен исследованию эволюции структуры и состава SEI, а также однородности формирования осадков в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом *in situ* нейтронной рефлектометрии. В работе разработана методика *in situ* мониторинга морфологии поверхности при контакте 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.



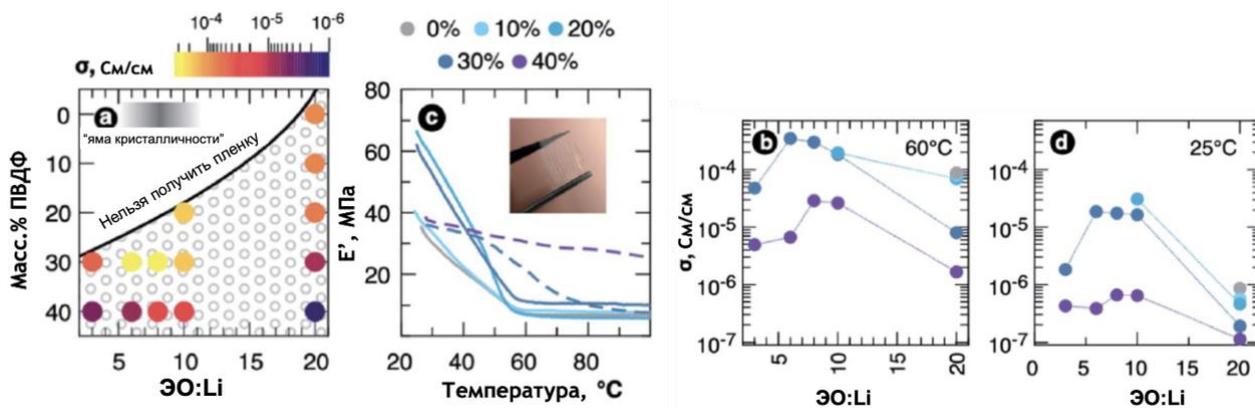
**Рисунок 4** (а) Экспериментальные и модельные кривые зеркального отражения нейтронов для двух типов границ раздела меди с разбавленным 0.1M LiClO<sub>4</sub>/ПК и концентрированным 5M LiTFSI/ПК электролитами после поэтапного осаждения Li, (б) SLD профили осажденного слоя в зависимости от общего электрического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

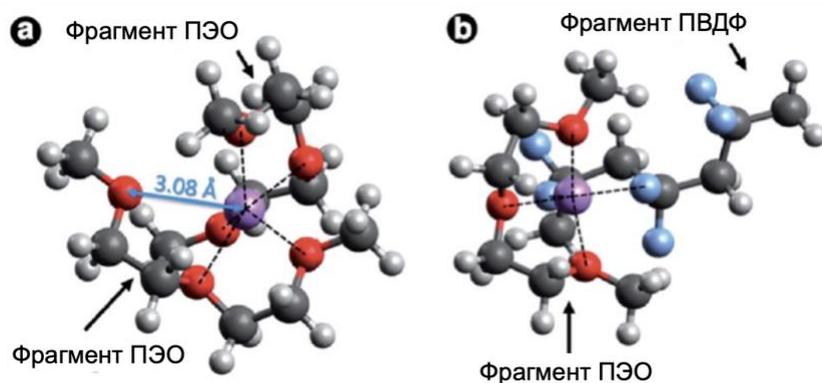


**Рисунок 6.** (а) Диаграмма зависимости ионной проводимости при 60°C (показана цветом) для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли в виде молярного отношения ЭО:Li. Область с экспериментальными точками – пленочные композиты, полученные в виде отдельно стоящих пленок. (б) зависимость проводимости при 60°C от ЭО:Li для различных масс.% 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 масс.% 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

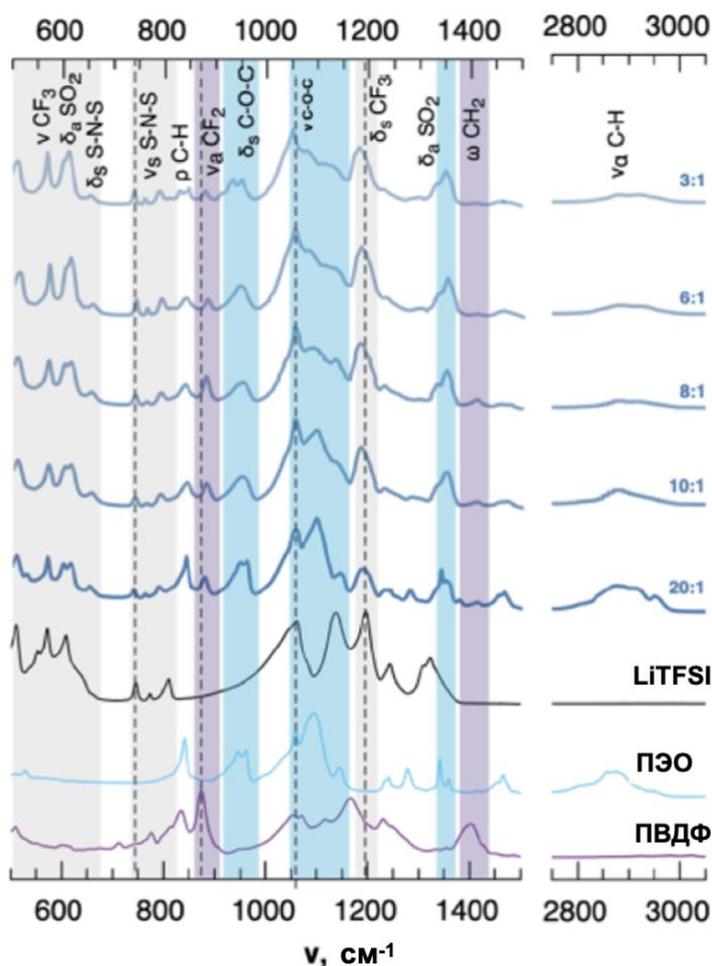
комнатной температуре и повышенной устойчивостью к механическим нагрузкам. Результаты подкрепляются данными исследований пленок LiTFSI-ПЭО-ПВДФ методами РД и ДСК.

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.



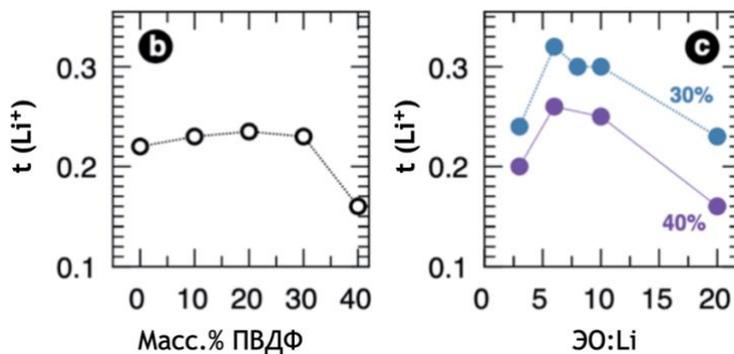
**Рисунок 7.** Оптимизированные геометрии комплексов, где  $\text{Li}^+$  координирован двумя  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3$  цепями (a) и одновременно одной  $\text{H}(\text{ЭО})_3\text{CH}_3$  цепью и одной  $\text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$  цепью. Черные пунктирные линии обозначают 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)

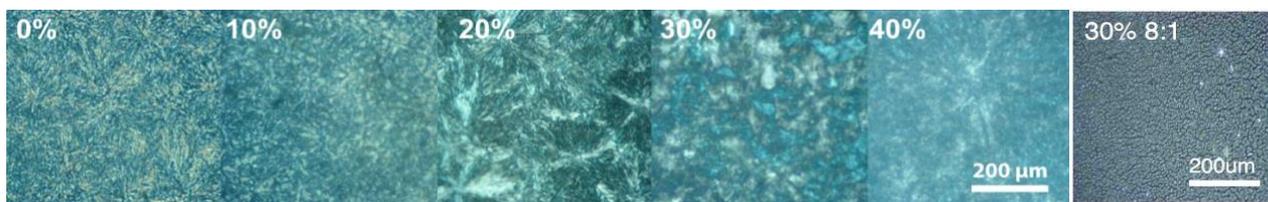
В третьем разделе проведено исследование зависимость чисел переноса по катиону лития от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ. Хотя ПВДФ, по-видимому, способствует растворению LiTFSI, что мы можем предположить из результатов ТФП и данных ИК- спектроскопии, мы должны отметить, что смешивание 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.

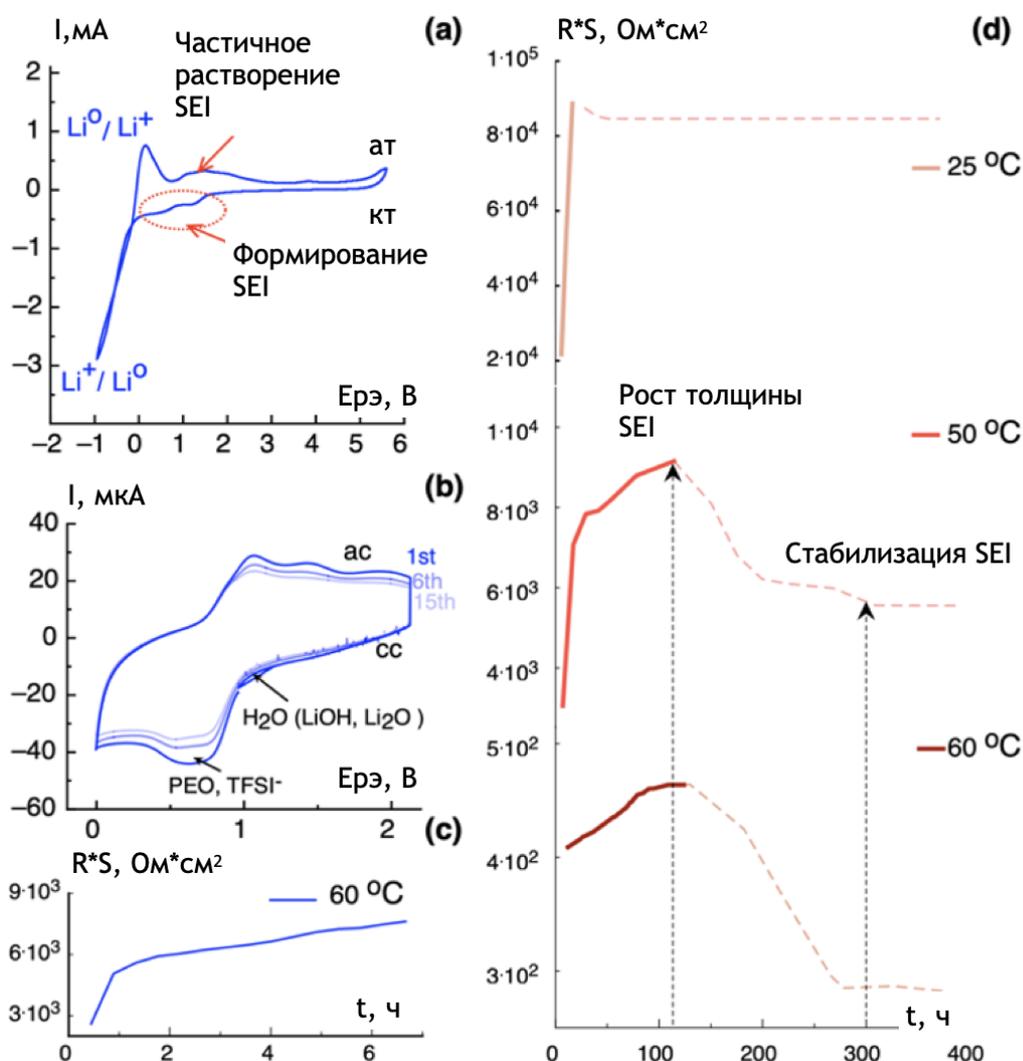


**Рисунок 10.** Снимки оптической поляризационной микроскопии пленок ТПЭ ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, (слева) ЭО:Li = 20:1, ПВДФ меняется от 0% до 40% масс, (справа) ЭО:Li = 8:1 и ПВДФ = 30% масс.

**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

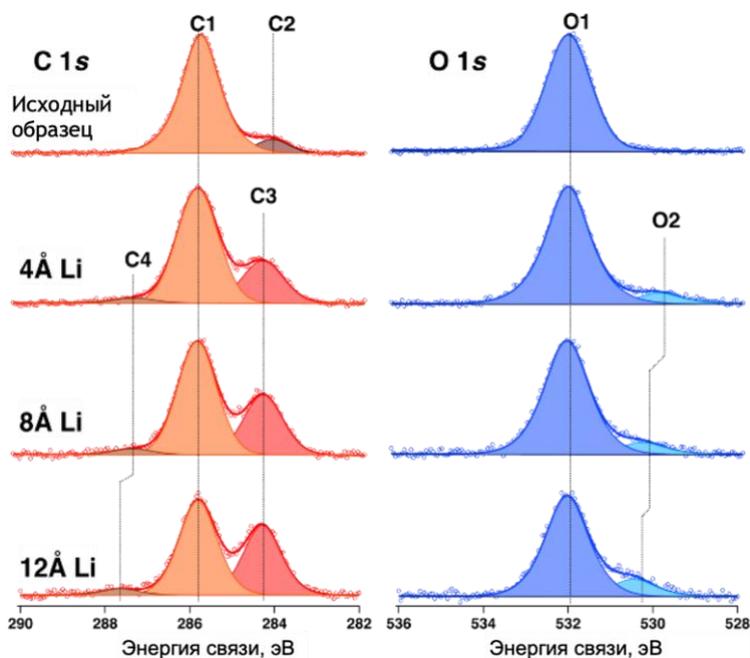
В первом разделе для исследования поверхностного слоя на границе Li/ПЭО был использован метод циклической вольтамперометрии, в ходе которой литий осаждали в трехэлектродной ячейке на никелевом рабочем электроде в ПЭО<sub>20</sub>LiTFSI электролите. На кривых ЦВА в дополнение к пикам осаждения/растворения 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°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°C, T = 50°C T = 60°C.

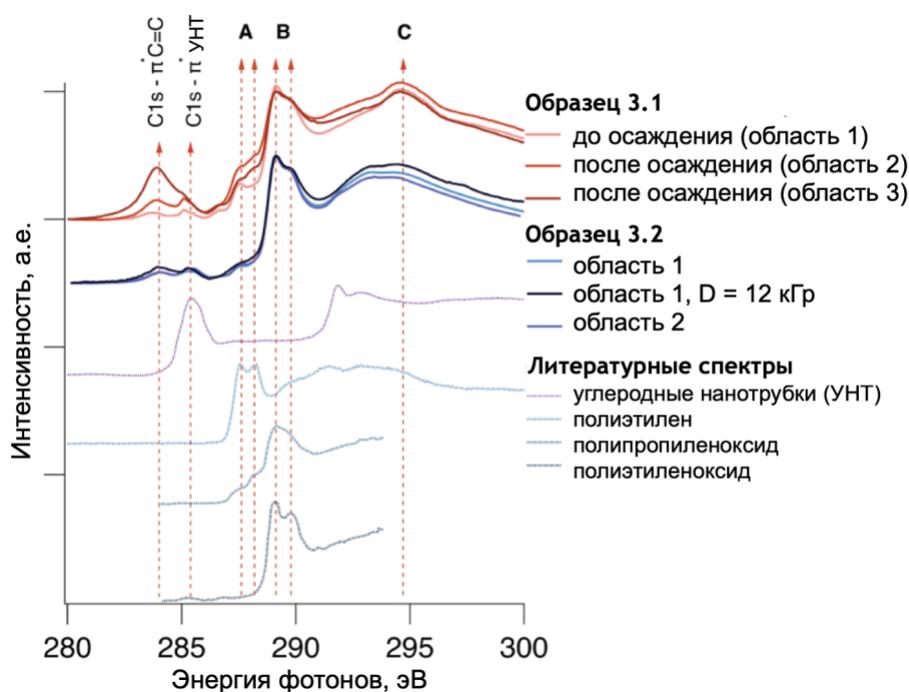
Во втором и третьем разделах приводятся результаты определения химического состава поверхности ПЭО до и после осаждения лития методом *in situ* РФЭС и РСП. Для этого на поверхность чистого ПЭО поэтапно осаждали монослои лития методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) в условиях СВВ. Измерения 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. 15a). 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(c). 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. 15c). Это приводит к увеличению энергии структур 2 и 3 рис.15(a) 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).

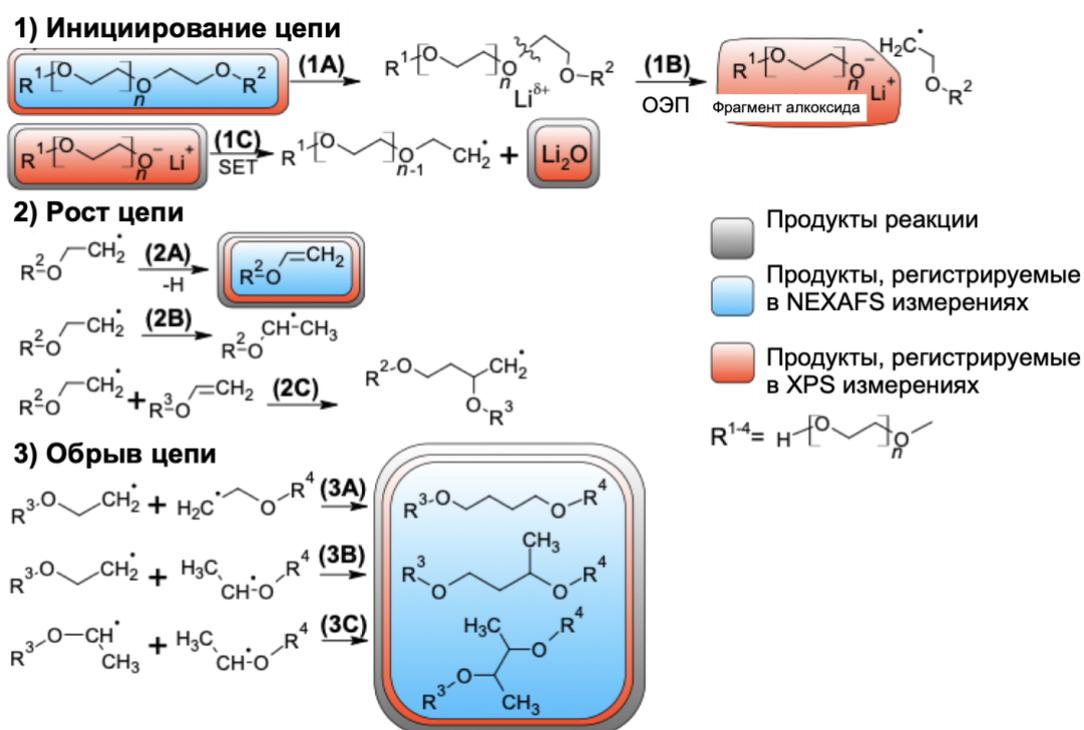
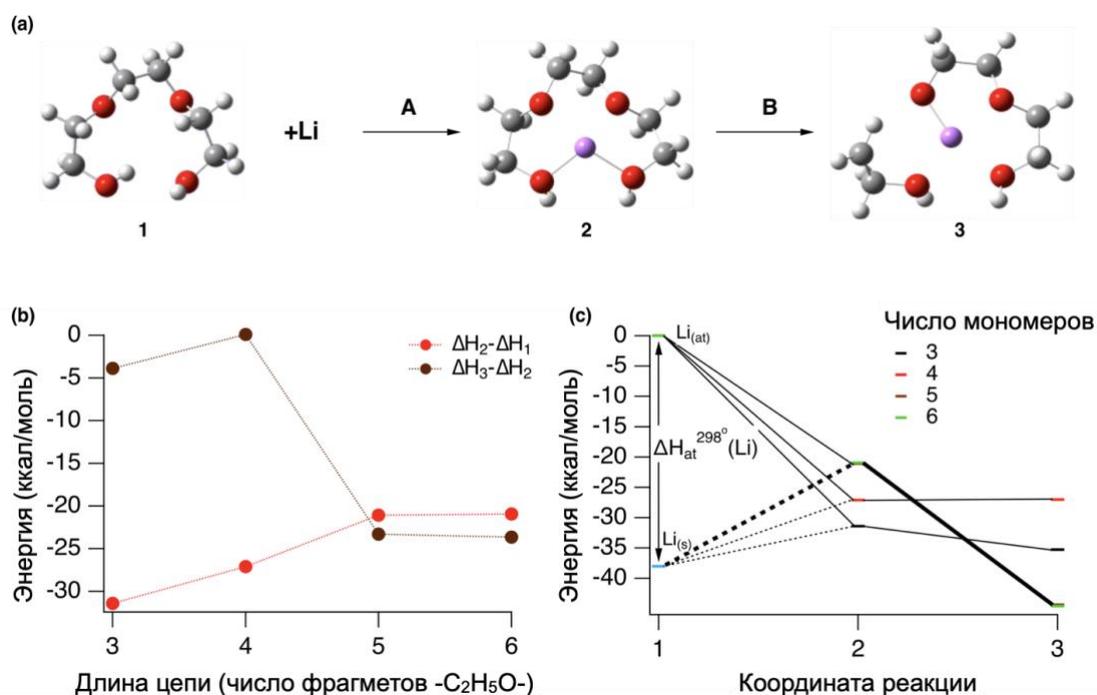


Рисунок 14. Схема реакции восстановления полимера ПЭО металлическим литием.



**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. 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%

## 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.