

## **Заключение диссертационного совета МГУ.02.09**

### **по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Решение диссертационного совета от «13» декабря 2019 г. № 34

О присуждении Захарченко Татьяне Константиновне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние растворителя электролита на механизм процессов разряда литий-кислородного аккумулятора» по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.05 – «электрохимия» принята к защите диссертационным советом МГУ.02.09 8 ноября 2019 года, протокол № 27.

Соискатель Захарченко Татьяна Константиновна, 1992 года рождения, в 2015 году окончила магистратуру факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», а в 2019 году окончила аспирантуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель работает на химическом факультете федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности инженера 2-ой категории с марта 2017 года.

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

Научные руководители:

доктор химических наук Яшина Лада Валерьевна, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

кандидат химических наук Иткис Даниил Михайлович, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Приходченко Петр Валерьевич, доктор химических наук, федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе;

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока;

Абакумов Артем Михайлович, кандидат химических наук, автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологии», профессор, дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 16 работ, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.05 - «электрохимия».

1. Zakharchenko T.K., Kozmenkova A.Y., Itkis D.M., Goodilin E.A. Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li–O<sub>2</sub> cells. // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2013. – V. 4. – P. 758-762. IF: 2.27
2. Zakharchenko T. K., Belova A. I., Frolov A. S. Kapitanova O.O., Velasco-Velez J.J., Knop-Gericke A., Vyalikh D.V., Itkis D.M., Yashina L.V. Notable reactivity of acetonitrile towards Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LiO<sub>2</sub> probed by NAP XPS during Li–O<sub>2</sub> battery discharge // *Topics in Catalysis*. — 2018 — Vol. 61. — P. 2114–2122. IF: 2.23.
3. Sergeev A. V., Zakharchenko T. K., Chertovich A. V., Itkis D. M. Applying the deconvolution approach in order to enhance RRDE time resolution: Experimental noise and imposed limitations// *Electrochimica Acta*. — 2019. — Vol. 298. — P. 858–865. IF: 5.38
4. Zakharchenko T. K., Avdeev M.V., Sergeev A. V., Chertovich A. V., Ivankov O. I., Petrenko V.I., Shao-Horn Y., Yashina L.V. Itkis D.M. Small-angle neutron scattering studies of pore filling in carbon electrodes: Mechanisms limiting lithium-air battery capacity // *Nanoscale*. — 2019. — Vol. 11. — P. 6838–6845. IF: 6.97

На диссертацию и автореферат поступило 2 дополнительных отзыва, оба положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Приходченко Петр Валерьевич, Кулова Татьяна Львовна и Абакумов Артем Михайлович обладают высокой компетенцией в области химии твердого тела и электрохимии; у официальных оппонентов



имеются публикации близкие по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвященные исследованию процессов, протекающих в литиевых аккумуляторах в ходе циклирования, использованию различных электрохимических методов для анализа таких процессов, анализу структуры и состава электродных материалов с использованием различных физико-химических методов, влияния состава электролита на процессы протекающие в ходе циклирования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

- Впервые обнаружено методом РФЭС, что ацетонитрил вступает во взаимодействие с продуктом и интермедиатом разряда литий-кислородного аккумулятора.
- Показано, что пассивация положительного электрода литий-кислородного аккумулятора в ходе разряда в электролите на основе пиридина преимущественно протекает за счет двухэлектронного восстановления кислорода без образования надпероксидных частиц.
- Впервые показано, что в ходе разряда литий-кислородного аккумулятора количество мезокристаллических фрагментов в частицах  $\text{Li}_2\text{O}_2$  увеличивается одновременно с увеличением кристаллической фазы; толщина отдельных пластин  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и их период упаковки увеличивается при увеличении плотности тока разряда.
- Показано, что увеличение устойчивости надпероксидных частиц в растворе электролита приводит к снижению скорости пассивации как основным, так и побочными продуктами разряда.
- Установлено, что в электролитах с высокой сольватирующей способностью разряд литий-кислородной ячейки прекращается из-за отсутствия перколяции каналов кислородного транспорта, а в электролитах с низкой сольватирующей способностью из-за пассивации поверхности электрода, а также блокировки доступа кислорода из-за образования корочковой структуры.

Практическая значимость работы Захарченко Т.К. заключается в разработке нового метода обработки данных хроноамперометрии, полученных при помощи вращающегося дискового электрода с кольцом, который будет полезен для исследования не только реакции восстановления кислорода в присутствии ионов  $\text{Li}^+$ , но также и других электрохимических систем, где происходит пассивация поверхности диска в ходе эксперимента. Также в ходе работы были высказаны рекомендации по выбору растворителя электролита для литий-кислородных аккумуляторов. Результаты, полученные в данной работе, могут быть

использованы для разработки новых катодных материалов литий-кислородных аккумуляторов с оптимальной структурой (бимодальным распределением пор).

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о высоком личном вкладе автора в научные представления в области химии твердого тела и электрохимии и содержат новые научные результаты:

1. Найдено, что пассивация положительного электрода в ходе разряда литий-кислородной ячейки в электролите на основе пиридина протекает за счет прямого двухэлектронного восстановления кислорода.
2. Установлена взаимосвязь между устойчивостью надпероксидных частиц в растворе электролита и скоростью пассивации положительного электрода ЛКА как основным, так и побочными продуктами.
3. Показано, что ацетонитрил, считающийся химически устойчивым растворителем электролита, взаимодействует с продуктом и интермедиатом разряда литий-кислородного аккумулятора.
4. Установлена взаимосвязь между сольватирующей способностью растворителя электролита по отношению к ионам лития и процессом заполнения пор положительного электрода в ходе разряда.
5. Выявлены особенности формирования мезокристаллических образований  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в ходе разряда литий-кислородной ячейки.

На заседании 13 декабря 2019 года диссертационный совет МГУ.02.09 принял решение присудить Захарченко Т.К. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.05 - «электрохимия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела», 3 докторов наук по специальности 02.00.05 – «электрохимия» участвовавших в заседании, из 34 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 3 человека), проголосовали: за 25, против 0 недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., профессор, академик РАН

Ученый секретарь  
Диссертационного совета, к.х.н.

13 декабря 2019 года



Солнцев К.А.

Хасанова Н.Р.