ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой стеиени

доктора химических наук Ильиной Евгении Алексеевны

на тему: «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА»

по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертационная работа Ильиной В.А. посвящена разработке материалов для полностью твердотельных литиевых аккумуляторов. Актуальность данной тематики не подлежит сомнению, так как аккумуляторы данного типа обладают рядом преимуществ по сравнению с аккумуляторами с жидким электролитом, в первую очередь, пожаробезопасностью. Вместе с тем, они требуют решения проблем, которые отсутствуют или в меньшей степени проявляются в жидкостных аккумуляторах, в том числе, совместимости твердого электролита и электродов, их устойчивости к электрохимическому взаимодействию и уменьшения сопротивления на соответствующих границах раздела. В свою очередь, каждая их этих проблем зависит от многих факторов, что делает задачу поиска оптимальных материалов исключительно сложной. Поэтому поставленная диссертантом цель **соответствует** уровню докторской диссертации. Важно, что автор не ограничивается разработкой самих материалов; в конечном итоге планируется собрать и провести испытания твердотельного источника тока на их основе.

Диссертация построена по классической схеме, включает введение, обзор литературы, описание методик исследования и пять глав, в которых приводятся полученные результаты и их обсуждение.

Во **введепии** раскрыта актуальность работы, сформулирована цель, предмет и основные задачи исследования. Убедительно показана необходимость разработки твердотельных аккумуляторов, а также **обоснован**

выбор объектов для разработки материалов электродов и твердого электролита.

Обзор литературы посвящен детальному рассмотрению работ по поиску оптимальных материалов для твердотельных аккумуляторов; особое внимание уделено твердым электролитам на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), которые были основными объектами диссертационной работы. Подробно проанализированы многочисленные варианты допирования катионной подрешетки каркаса LLZ и вопросы разработки композиционных материалов на его основе. В качестве материала анода рассмотрены литий и различные сплавы на его основе. Дано описание классических катодных материалов на основе $LiCoO_2$ (LCO) и $LiFePO_4$ (LFP). Особое внимание уделено подходам к решению проблем интерфейса на границах раздела катод-твердый электролит и анод-твердый электролит. В целом, несмотря на огромное количество работ по данной тематике, обзор литературы содержит полный анализ всех основных направлений разработки материалов для твердотельных литий-ионных аккумуляторов в рамках заданных ограничений на состав твердого электролита.

Описание методик исследования содержит подробную информацию о способах синтеза, экспериментального исследования и теоретического моделирования изученных материалов. Применены традиционные твердофазный и золь-гель методы синтеза, а также практически все основные инструментальные методы исследования состава, структуры и электрохимических свойств ион-проводящих материалов. Разнообразие использованных методов (не менее пятнадцати) и высокое качество приборной базы обеспечили **достоверность** полученных результатов. Дополнительно было проведено моделирование параметров проводимости методами квантовой механики (DFT). Отдельную часть составили термодинамические расчеты изученных многокомпонентных систем с опорой на данные из литературы и полученные собственные результаты по данным ДСК. Отмечу,

что автор владеет всеми использованными методами, принимал личное участие в экспериментах и вычислениях (в большинстве случаев), либо в интерпретации полученных результатов.

Все **последующие главы** посвящены детальному исследованию условий синтеза, термодинамической стабильности и электрохимических свойств твердых электролитов на основе LLZ, а также их взаимодействию с материалами электродов. Предложены варианты легирования каркаса LLZ различными катионами с целью стабилизации кубической модификации LLZ, обладающей более высокой проводимостью. Проводимость тетрагональной модификации также удалось повысить за счет подбора оптимальных условий синтеза и введения композитных добавок. Кроме того, продемонстрированы возможности повышения проводимости кубической фазы за счет изо- и гетеровалентного замещения катионов каркаса. Отмечу, что результаты экспериментального исследования влияния допирования на проводимость убедительно подтверждены DFT расчетами для некоторых фаз. Отдельной сильной стороной работы является проведенное подробное термодинамическое исследование LLZ, определение его термодинамических характеристик в широком диапазоне температур и возможности протекания химических реакций на границах раздела фаз электрод-твердый электролит. Возможности оптимизации границ раздела за счет создания композитных материалов были продемонстрированы для интерфейсов «анод-твердый электролит» и «катод-твердый электролит», причем в первом случае модификации подвергается материал твердого электролита, а во втором случае – электрода.

Можно констатировать, что автор проделал большую работу по комплексному исследованию материалов для всех основных компонентов электрохимической ячейки твердотельного литий-ионного аккумулятора. **Научная новизна** работы, в первую очередь, определяется тем, что были обоснованы, теоретически и экспериментально подтверждены возможности

стабилизации, повышения электрохимической инертности и ионной проводимости твердых электролитов на основе LLZ, а также их совместимости с материалами электродов. Важно, что в данном случае проведенные лабораторные исследования имеют очевидную **практическую значимость**: разработаны методики синтеза и предложены конкретные оптимальные составы твердого электролита, катода и анода для обеспечения наиболее эффективной работы всей электрохимической ячейки. С использованием разработанных материалов были собраны прототипы полностью твердотельных литиевых источников тока, которые показали хорошие и стабильные рабочие характеристики. Таким образом, диссертационная работа представляет собой цельное, законченное научное исследование, в котором решена важная **проблема** разработки материалов для твердотельных литиевых источников тока, имеющая несомненное значение для народного хозяйства Российской Федерации.

Большой объем и многоплановость работы, несомненно, порождают ряд вопросов и замечаний, которые в основном носят уточняющий характер.

1. В чем заключался метод выборки в расчетах DFT (стр. 88-89)? Сколько конфигураций включали в выборку? Что имеется в виду под «электростатической энергией»?

2. В методике расчета термодинамических величин (стр. 91) не совсем понятен смысл удваивания концентрации перекиси лития в уравнении 2.8 – так как концентрации независимы друг от друга, в уравнении просто должны быть указаны значения для каждого оксида. По сравнению с чем производится удвоение? Хотелось бы увидеть конкретный пример расчета. Кроме того, для расчета энтропии образования LLZ фактически приводятся две формулы – одна аналогичная уравнению 2.7 и другая – по уравнению 2.10. По какой же из них производился расчет?

3. При оценке энергии образования вакансии в допированных Ta образцах LLZ не учитывались химические потенциалы ионов лития и электрона. Насколько такой учет мог повлиять на результаты? Величина E_V, рассчитанная методом DFT существенно выше энергии миграции, значит ли это, что энергия активации от E_V не зависит? Каким образом рассчитывали энергию активации в DFT? Как соотносятся экспериментальная и рассчитанная методом DFT энергия активации в этих образцах?

4. Каким образом проводили поиск возможных каналов миграции для последующих расчетов DFT?

5. Какова размерность системы каналов в LLZ допированном танталом (рис. 4.13)? Из рисунка создается впечатление, что связная система отсутствует.

6. Как меняется ширина каналов миграции при введении пятизарядного катиона в подрешетку циркония? Меньший радиус такого катиона должен приводить к сокращению ширины канала и повышению энергии миграции, тогда как расчет DFT дает противоположный результат.

7. На рис. 4.25в отсутствуют шкалы по обеим осям, поэтому проверить вывод о разном масштабе, сделанный в тексте, нельзя. Чему все-таки отвечает экзотермический пик при 350°C?

Указанные замечания и вопросы не снижают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы, содержание которой достаточно полно отражено в 28 статьях высокого уровня, а также апробировано на многочисленных международных и российских научных конференциях. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации. Направление исследований отвечает паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, поскольку в диссертации изучены «термодинамические и транспортные свойства» твердых литий-проводящих твердых электролитов и композитов (п.1 паспорта), проведено «исследование» полностью твердотельных

источников тока (п.10). Считаю, что диссертационная работа Ильиной Евгении Алексеевны на тему: «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор Ильина Евгения Алексеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Блатов Владислав Анатольевич

28 ноября 2025 г.

Контактные данные:

тел.: 7(927)6031439, e-mail: blatov.va@samgtu.ru

Адрес места работы:

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244,
ФГБОУ ВО «СамГТУ», кафедра «Общая и неорганическая химия»
Тел.: 7(927)2424546; e-mail: baschem@samgtu.ru

Подпись Блатова В.А. заверяю
Учёный секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»
Ю.А. Малиновская