«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института химии твердого тела
и механохимии СО РАН
член-корреспондент РАН

_____ А.П. Немудрый

3 декабря 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации, ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН на диссертацию Ильиной Евгении Алексеевны «Синтез и свойства материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертационная работа Ильиной Е.А. направлена на разработку научных основ создания полностью твердотельных литиевых источников тока посредством оптимизации литий-проводящего твердого электролита и формирования химически стойкой границы между модифицированным электролитом и электродами.

Важность поставленных в работе задач для развития электрохимических источников тока обусловлена тем, что в ряду известных электрохимических аккумуляторов литий-ионные системы обладают наиболее высокой удельной емкостью, высоким ресурсом и низким саморазрядом. Однако в настоящее время в качестве электролитов в литий-ионных аккумуляторах используются растворы солей лития в жидких органических растворителях. Такие электролиты являются пожароопасными, работают в узком температурном диапазоне и подвержены деградации в течение времени. Кроме того, в системах с жидкими электролитами невозможно использовать металлический литиевый анод, в связи с неконтролируемым ростом дендритов лития и короткому замыканию элемента. Указанных недостатков лишены так называемые полностью твердотельные источники тока, в которых как электроды, так и электролит являются твердыми телами. Такие системы обладают высокой механической прочностью, могут работать в широком диапазоне температур и не подвержены опасности дендритообразования, что позволяет использование в качестве анода металлического лития. Разработка полностью твердотельных источников тока в настоящее время является одной из актуальных задач электрохимии, и работы, направленные на решение возникающих при этом проблем, активно ведутся во всем мире.

Актуальность темы диссертации связана с тем, что для создания полностью твердотельного литиевого аккумулятора необходимо было решить ряд сложных научно-технических задач: синтезировать твердый электролит с высокой униполярной проводимостью по ионам лития, стабильный по отношению к металлическому литию, провести подбор и модификацию подходящих анодных и катодных материалов, разработать методы получения надежного контакта между твердым электролитом и электродными материалами. В качестве твердого электролита, сочетающим

устойчивость в контакте с металлическим литием и высокую литий-катионную проводимость, были выбраны твёрдые растворы на основе соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната, в качестве активных материалов катодов были использованы вещества, $LiFePO_4$, $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, хорошо зарекомендовавшие себя ранее в литий-ионных аккумуляторах с жидкими электролитами. Несмотря на то, что по отдельности эти материалы исследовались ранее, до сих пор не решён комплекс задач создания твердотельного аккумулятора, начиная с синтеза твёрдого электролита и исследования его свойств, и вплоть до создания прототипа готового твердотельного устройства. Этим и определяется актуальность работы.

Текст диссертации включает введение, литературный обзор, 7 глав, основные выводы, список литературы, приложения и изложен на 292 страницах, включая 16 таблиц и 117 рисунков. Список цитируемой литературы включает 357 источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная, практическая и теоретическая значимость работы, обозначены цель и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту, и общая характеристика работы.

В первой главе представлен литературный обзор, посвящённый структурным особенностям тетрагональной и кубической модификаций твёрдого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), описано влияние гетеровалентных допантов и спекающих добавок на структуру и проводимость керамики на основе LLZ. Выявлены проблемы, возникающие при синтезе твёрдых электролитов с помощью различных методик. Проведён анализ возможных способов оптимизации границы электрод - электролит за счёт модификации твёрдого электролита и электродных материалов. Сформулированы основные проблемы, возникающие при разработке полностью твердотельных литиевых источников тока, и предложены пути их решения.

Во второй главе приведено описание использованного метода синтеза твёрдых электролитов, способов получения композиционных электролитных и электродных материалов, а также литий-индиевых анодных материалов с различным содержанием лития. Приведены методики исследования физико-химических характеристик материалов, описаны методы термодинамического моделирования для оценки термодинамической устойчивости LLZ и изучения механизма диффузии ионов лития в рамках теории функционала плотности

В третьей главе исследовано влияние метода синтеза, условий прессования и спекания порошков, а также введения спекающих добавок литий-проводящих стёкол на функциональные свойства тетрагональной модификации LLZ. В качестве спекающих добавок были использованы трехкомпонентные литий-проводящие стекла $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ (LBS) и $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ (LYS), обладающие более высокими значениями проводимости по сравнению с бинарными оксидными стёклами. С использованием метода золь-гель, прессованием и термообработкой в контролируемых условиях получены керамические образцы тетрагональной фазы, обладающие повышенной плотностью и ионной проводимостью.

Четвертая глава посвящена исследованию физико-химических свойств кубической фазы LLZ и композиционных электролитов на его основе. С целью повышения литий-катионной проводимости диссертантом проведено гетеровалентное допирование LLZ, получены твёрдые электролиты кубической модификации на основе LLZ при частичном замещении ионов циркония ионами алюминия, ниобия и тантала, а также со-допированные катионами алюминия в подрешетке лития. Методом модифицированного цитрат-нитратного метода были получены твёрдые растворы на основе LLZ заданного состава, для заполнения пор в полученных твёрдых электролитах были введены спекающие добавки в виде трехкомпонентных литий-проводящих стекол LBS и LYS. Было проведено моделирование литий-ионной диффузии в кубическом LLZ и в LLZ,

допированном танталом, с использованием теории функционала плотности. Установлено, что введение тантала приводит к снижению энергии миграции ионов лития по сравнению с исходной фазой LLZ, что коррелирует с результатами измерений проводимости. С целью повышения плотности, проводимости и устойчивости кубического LLZ в его состав были введены спекающие добавки литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стёкол. Показано, что одновременное введение примесей и добавок стёкол приводит к существенному росту проводимости LLZ.

Пятая глава посвящена определению термодинамических свойств тетрагональной фазы LLZ и моделированию его взаимодействия с электродными материалами и атмосферой воздуха для оценки химической совместимости материалов твёрдого электролита и электродов. Методом прямой калориметрии были определены значения энтальпии растворения LLZ в растворе соляной кислоты. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены значения теплоёмкости LLZ и с использованием термодинамических циклов и известных характеристик продуктов растворения LLZ были рассчитаны стандартные значения энергии Гиббса образования LLZ. Далее были рассчитаны равновесные составы фаз, образующихся при контакте LLZ с различными электродными материалами, что позволило оценить принципиальную возможность и температурный интервал использования этих материалов в твердотельных электрохимических устройствах с твёрдым электролитом LLZ.

В шестой главе рассмотрены подходы к формированию границы керамического твёрдого электролита на основе кубической фазы LLZ с анодными материалами с целью снижения высокого сопротивления контакта анод-твердый электролит. Для снижения контактного сопротивления предложено использовать буферные слои алюминия, а также сплавы Li-In.

Седьмая глава посвящена решению задачи формирования границы раздела фаз твёрдый электролит-катод за счет термической обработки катодного материала и введения спекающих литий-проводящих добавок в катодный материал. В качестве катодов рассмотрены традиционные для литий-ионных аккумуляторов электродные материалы: $LiCoO_2$ (LCO), $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC), $LiFePO_4$ (LFP). С помощью термического анализа показано, что LFP взаимодействует с LLZ, в то время как LCO и NMC в области умеренных температур химически стабильны в контакте с LLZ. Для улучшения контакта в катодные материалы были введены добавки стёкол бората лития (LBO) или LBS, что позволило дополнительно снизить контактное сопротивление. В результате исследований были изготовлены и испытаны прототипы полностью твердотельных литиевых аккумуляторов с характеристиками, сравнимыми с имеющимися зарубежными аналогами.

Новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем: Впервые проведено экспериментальное определение термодинамических характеристик соединения LLZ и методом термодинамического моделирования установлены условия устойчивости этого соединения в контакте с различными электродными материалами и компонентами воздуха. Методом моделирования структуры соединения LLZ с помощью теории функционала плотности показало, что наблюдаемое возрастание литий-катионной проводимости при введении тантала сопровождается уменьшением энергии миграции катионов лития и связано с изменением размера каналов миграции носителей тока. С помощью метода DRT установлен механизм переноса ионов лития в композиционных твёрдых электролитах, осуществляемый по керамическим зёрнам и стеклообразной добавке. Изучено влияние буферного слоя алюминия на границе раздела анод-электролит на контактное сопротивление литиевого анода, определено оптимальное значение толщины буферного слоя. Показано, что симметричные ячейки, в которых анодом служил сплав Li-In с высоким содержанием лития (40-90 ат.%), сформированный методом «in situ» на поверхности твёрдого электролита на основе LLZ, демонстрируют снижение межфазного сопротивления и увеличение плотности тока по сравнению с ячейками, в

которых анодом служил сплав с малым содержанием лития. Установлены закономерности изменения электрохимических свойств на границе раздела электрод-электролит при внесении литий-проводящей спекающей добавки при формировании композиционного катодного материала.

Научная и практическая значимость работы состоит в том, что проведены научно-обоснованный выбор всех компонентов твердотельной литиевого аккумулятора на основе фазы LLZ, а также методов их совмещения в рабочем прототипе устройства. Показано перспективность применения модифицированного растворного метода синтеза LLZ для получения мелкодисперсных порошков твёрдого электролита и оптимизации условий последующей термообработки образцов, позволяющей значительно увеличить их плотность и электропроводность. Предложены варианты состава композиционных твёрдых электролитов на основе кубической модификации LLZ с добавлением литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стёкол для повышения устойчивости электролита в контакте с компонентами окружающей среды и смачивания металлическим литием. Разработан метод формирования Li-In анода на поверхности твёрдого электролита на основе LLZ. Установлено, что использование Li-In анодных материалов с содержанием лития >80 ат.% способствует обеспечению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твёрдым электролитом, а также обеспечивает стабильное поведение электрохимических симметричных ячеек при циклировании. Предложена стратегия организации плотного контакта на границе твёрдый электролит-катод, благодаря введению в катодный материал литий-проводящей стеклообразной добавки LBS, что позволяет существенно снизить сопротивление на границе двух твёрдых фаз и температуру термообработки композиционного катодного материала. Разработанные подходы могут быть использованы для создания твердотельных аккумуляторов на основе других систем.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается широким спектром взаимодополняющих экспериментальных данных, которые получены с применением современных методов исследования. Основные положения, выводы не имеют противоречий с основными теоретическими представлениями неорганической химии и химического материаловедения. Все части диссертации логично взаимосвязаны, полученные результаты и выводы полностью соответствуют целям и задачам работы. Содержание автореферата опубликованных работ соответствует содержанию диссертации. Тема диссертации полностью отвечает заявленной научной специальности.

Вместе с тем, по работе имеется ряд **замечаний:**

- Сплавы In-Li, содержащие 10 и 18% Li получали на воздухе, что должно сопровождаться окислением лития в процессе приготовления. Что мешало получить этот сплав в аргоновом боксе?

- В таблице 2.1 (с.95). приведены такие необычные индивидуальные фазы, как Li2O2H2 и ZrOH. Существуют ли такие соединения?

- Из данных, приведённых на рис. 3.11, следует, что при содержании 3 масс.% стекло LBS размягчается при температуре T_g и затем кристаллизуется (при этом наблюдаются два пика кристаллизации). Однако то же стекло в композите при содержании 5 масс.% не подвергается указанным фазовым превращениям. С чем связано такое отличие?

- При обработке импедансных спектров методом DRT предполагается, что распределенные элементы соединены последовательно. В случае композитов LLZ-стекло фаза стекла равномерно распространяется вдоль поверхности кристаллитов LLZ, поэтому вклад этой фазы в общий импеданс должен описываться как сумма вкладов

последовательного и параллельного соединения сопротивлений. Возможно поэтому расчётное сопротивление объёма фазы LLZ уменьшается более чем в 3 раза при введении 3 масс.% добавки стекла (рис. 3.17, б).

- Имеется ряд вопросов по результатам теоретического моделирования процессов диффузии: На рис. 4.12 и 4.13 показаны пути миграции, при этом не указан наиболее вероятный путь миграции, пересекающий всю ячейку и характеризующийся наименьшим значением энергии миграции. Расчётные значения энергии миграции, приведённые в таблице 4.2, существенно ниже экспериментальных значений, в чем причина такого расхождения? Расчетные значения энергии образования вакансии лития E_V, лежат в диапазоне 3.5-3.6 эВ. При столь высоких значениях E_V вакансии в структуре должны практически полностью отсутствовать.

- При интерпретации результатов проводимости образов LLZ, допированных ниобием и танталом, сказано (с. 145, 149, 162), что «положительное влияние на объёмную составляющую проводимости может быть достигнуто за счет перераспределения лития по тетра- и октаэдрическим позициям». Однако в тексте нет экспериментальных данных, указывающих на такой эффект.

- В главе 5, посвящённой определению термодинамических свойств LLZ, не учтена возможность образования гидрокарбоната лития $LiHCO_3$ при реакции карбоната лития с HCl; явно превышена точность определения аппроксимирующих коэффициентов для расчёта теплоёмкости: a = 0,791±2,702·10^{-5} Дж/г К, b = 0,002±3,465·10^{-8} Дж/г К2 и c = -6962,680±1,804 Дж К/г (с. 173) или a = 533,725±4,228 Дж/моль К (с.175).

- Недостаточно высокое разрешение микрофотографий, представленных на рис. 6.6 - 6.9 не позволяет сделать вывод об образовании атомарно плотного контакта при напылении слоя толщиной 50-100 нм.

- На стр. 211 приведена фраза: «методом атомно-силовой микроскопии установлено, что составы Li-In сплавов, полученных методом «in situ», соответствуют фазовой диаграмме». Метод атомно-силовой микроскопии не предназначен для определения фазового состава материалов.

- На стр. 246 утверждается, что «переход от объёмного образца (500 мкм) к плёнке толщиной 10 мкм с сохранением плотности близкой к кристаллографической, то это позволит уменьшить массу твёрдого электролита в источнике тока в 50 раз. Если удельная ёмкость собранной ячейки составила 140 мкА ч/г, то переход к тонкопленочному электролиту приведёт к повышению её удельной ёмкости до 7000 мкА ч/г». Это утверждение неверно, так как удельная ёмкость ячейки в основном определяется ёмкостью и массой активного электродного материала. Поэтому уменьшение массы электролита в 50 раз при неизменном количестве углеродного материала не приведёт к росту энергоёмкости в 50 раз.

- Имеется ряд неудачных терминов и выражений: при обсуждении КР-спектров в нескольких местах (с. 130, 142) попадаются фразы: «полоса около ... $см^{-1}$ ... соответствует растяжению связи в ... октаэдрах» (по-видимому, имелись в виду валентные или деформационные колебания связей), используются неудачные или необщепринятые выражения: «эндотермический пик, связанный с кристаллизацией образца» (с.153), «алиовалентные ионы» (с.33), «моно-допирование» (с.38), «литиофильный слой» (с.54), «содержание ... после диспропорции» (с.205); «плотность тока 2 $мАч/см^2$» (с.57), «скорость до 1.6 А/г» (с.62), «механическая неустойчивость ... приводит к точечному контакту»(с. 64).

Указанные замечания не являются существенными, не касаются основных защищаемых положений, и не снижают общего положительного впечатления, которое производит работа. Следует отметить большой объем исследований, выполненных

соискателем с использованием оригинальных подходов к синтезу и взаимодополняющих методов физико-химического исследования, тщательный и грамотный анализ полученных закономерностей, аккуратное оформление текста диссертации. Результаты диссертации представлены на отечественных и международных конференциях и опубликованы в 24 научных статьях, в журналах, включённых в Перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также в 1 главе в монографии. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в академических организациях, таких как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС), г. Санкт-Петербург, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, а также в образовательных учреждениях, таких как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Уральский государственный университет им. Б.Н. Ельцина, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, а также в организациях реального сектора экономики, занимающихся разработкой литий-ионных аккумуляторов, таких как ООО «Рэнера» и АО «Металион».

Заключение:

Диссертационная работа Ильиной Евгении Алексеевны «Синтез и свойства материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока», соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2024 г. № 842 в действующей редакции). На основании выполненных исследований диссертантом разработаны теоретические и практические основы создания полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе композиционных материалов. В связи с вышесказанным, Ильина Евгения Алексеевна заслуживает присуждения ей учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Диссертационный доклад был заслушан и обсуждён на научном семинаре ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии, протокол № 2025-006 от 03.12.2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ О РАН)
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18
Тел. +7-383-332-40-02
E-mail: secretary@solid.nsc.ru
Сайт: www.solid.nsc.ru

Отзыв подготовил:
Главный научный сотрудник
Заведующий Лаборатории ионики твердого тела ИХТТМ СО РАН
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru;
Доктор химических наук, доцент

Уваров Николай Фавстович

03.12. 2025 г.

Подпись Уварова Н.Ф. заверяю
Ведущий специалист
по персоналу
03.12.2025