ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ильиной Евгении Алексеевны

на тему **«Синтез и свойства материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока»,** представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 1.4.6. Электрохимия

Разработка твердотельных аккумуляторов является очевидным современным трендом в области производства и хранения энергии. Твердотельные аккумуляторы привлекают внимание благодаря своему потенциалу обеспечивать большую емкость, повышенную безопасность и более быструю зарядку по сравнению с традиционными литий-ионными аккумуляторами. Поэтому тему диссертационной работы Ильиной Е.А., посвященную разработке научных основ создания полностью твердотельных литиевых источников тока посредством оптимизации литийпроводящего твердого электролита и формирования химически стойкой границы между модифицированным электролитом и электродами, следует признать **актуальной** и своевременной.

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы и приложения. Материал изложен на 292 страницах, включая 16 таблиц, 117 рисунков и список цитируемой литературы из 357 наименований.

Следует отметить, что в целом автором проведен обширный эксперимент по выбору оптимальных способов варьирования состава материалов как твердого электролита, так и электродов, определены режимы их взаимной совместимости и пути снижения электросопротивления на границах раздела электролит–электрод. К числу несомненных достоинств работы следует отнести проведение испытаний макета полностью твердотельного источника тока.

Комплексный научный подход, использование современных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными** и **надёжными**. Использованные в работе методология и методы исследования обоснованы и соответствуют задачам исследования.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами исследования, выносимыми на защиту:

– На основе экспериментального определения термодинамических характеристик $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) впервые путем термодинамического моделирования установлены условия устойчивости этого соединения в контакте с различными электродными материалами и компонентами воздуха.

– Первопринципные расчеты электронной структуры и путей миграции ионов лития показали, что замещение ионов циркония на тантал приводит к уменьшению барьеров миграции и, как следствие, возрастанию литий-катионной проводимости.

– В композиционных твердых электролитах с использованием метода распределения времен релаксации установлен механизм переноса ионов лития, реализуемый по керамическим зернам и стеклообразной добавке.

– С целью обеспечения плотного контакта между твердым электролитом и литиевым анодом исследованы способы формирования на границе раздела буферного слоя алюминия и определена его оптимальная толщина.

– Показано, что в симметричных электрохимических ячейках, где анодом служил сплав Li-In с высоким содержанием лития, сформированный методом «in situ» на поверхности твердого электролита LLZ, эффективно понижается межфазное сопротивление и увеличивается плотность тока по сравнению с ячейками, в которых в качестве анода использован 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.

Практическая значимость работы заключается в научно обоснованном выборе состава и способов совмещения материалов всех элементов в полностью твердотельном литиевом источнике тока. Предложенные подходы могут быть применены при разработке литиевых твердотельных батарей на основе других материалов. С практической точки зрения особенно следует отметить выбор метода формирования Li-In анода с высоким содержанием лития на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, что способствует обеспечению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом. Для организации плотного контакта на границе твердый электролит – катод, предложено введение в катодный материал добавки литий-проводящего боросиликатного стекла, что позволяет существенно снизить сопротивление на границе двух твердых фаз и температуру термообработки композиционного катодного материала.

Результаты диссертационной работы достаточно широко представлены на научных конференциях различного уровня, диссертантом опубликовано 28 научных статей, в том числе 24 работах в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus, а также одной главе в книге. Поэтому **апробация** результатов диссертационной работы является достаточной.

По совокупности приведённых результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные в работе цели и задачи выполнены. **Содержание автореферата** в полной мере соответствует содержанию **диссертационной** работы. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы** и **замечания**:

1. Метод получения твердого электролита на основе LLZ с добавками Nb и Ta не совсем корректно обозначен в главе 2 (стр.76) как «золь-гель метод», поскольку оксиды ниобия и тантала в цитратно-нитратной среде

нерастворимы. Скорее это сочетание двух методик – золь-гель технологии и твердофазного синтеза.

2. В главе 4 при рассмотрении допирования LLZ ионами Al^{3+}, $Nb(Ta)^{5+}$ рассматриваются и различные варианты вхождения ионов Al^{3+} в кристаллическую решетку соединения: в одном случае алюминий замещает атомы циркония (стр. 127 и далее), в другом (в присутствии ионов $Nb(Ta)^{5+}$) – алюминий входит в катионную подрешетку ионов лития (стр. 141 и далее). Чем это доказано и как правильно?

3. На стр. 141 указано, что частичная замена Zr^{4+} на пятизарядные ионы ниобия и тантала приводит к изменению ширины каналов миграции носителей тока. На каких экспериментальных фактах строится такое заключение?

4. На чем основан выбор определенного молярного состава литий-проводящих стекол в качестве добавок?

5. Почему в экспериментах по модификации материала анода выбран композит LLZ с иттрий-содержащей добавкой (LYS), а добавки борсодержащего стекла не рассматривались?

6. Не смотря на вполне грамотное изложение материала диссертации в написании текста встречаются стилистические ошибки, в частности, на стр. 232 «выбран… твердый электролит… с добавлением в состав того же стекла….., *полученный в главе 4*»; на стр. 237: «Введение в катодную массу 5 масс.% твердого электролита приводит *к возрастанию сопротивления* на границе композиционный катод | твердый электролит *до 120 °С...*».

Указанные вопросы и замечания носят уточняющий характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Ильиной Е.А. Направление работы соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия: в диссертации изучены «термодинамические и транспортные свойства твердых» литий-проводящих систем (п.1 паспорта); «транспортные явления в твердых средах» на основе цирконатов литий-лантана (п. 5);

«исследование химических источников тока» – твердофазных литиевых аккумуляторов, (п. 10).

Диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой разработаны научные основы создания полностью твердотельных литиевых источников тока, необходимые для решения важной для РФ проблемы разработки и внедрения энергоэффективных технологий. По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов и экспериментальных исследований представленная диссертация отвечает критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в актуальной редакции). Автор диссертации, Ильина Евгения Алексеевна, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент: Т.А. Денисова

Сведения об официальном оппоненте:

Денисова Татьяна Александровна,
доктор химических наук, специальность – 1.4.4. Физическая химия,
старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес: 620077, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91,
телефон +7 343 374-52-19,
эл. почта: secretary@ihim.uran.ru

«5» декабря 2025 г.

Подпись Денисовой Т.А. заверяю.
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н. О.А. Липина

5 «декабря»2025 г.