ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА **24.1.045.01** НА БАЗЕ **ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН** ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **24 декабря 2025 г. № 21**

о присуждении ***Ильиной Евгении Алексеевне***,

гражданину Российской Федерации,

ученой степени доктора **химических** наук

Диссертация «Синтез и свойства материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите **23 сентября 2025 г., протокол № 14** диссертационным советом **24.1.045.01** на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ильина Евгения Алексеевна, 03.02.1988 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Литий-проводящие электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$» защитила в 2013 году в диссертационном совете Д 004.002.01 на базе ИВТЭ УрО РАН,

работает **старшим научным сотрудником, исполняющим обязанности заведующего** лабораторией химических источников тока ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. ***Блатов Владислав Анатольевич***, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»;

2. ***Денисова Татьяна Александровна***, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;

3. ***Стенина Ирина Александровна***, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; ***дали положительные отзывы на диссертацию.***

Ведущая организация ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН в своем положительном отзыве, подписанном Уваровым Николаем Фавстовичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим лабораторией ионики твердого тела, указала на актуальность темы работы, посвященной комплексному решению задач, связанных с разработкой полностью твердотельного аккумулятора, начиная с синтеза твердого электролита и исследования его свойств вплоть до создания прототипа готового твердотельного устройства. Практическая значимость состоит в проведении научно-обоснованного выбора всех компонентов твердотельного литиевого аккумулятора на основе фазы $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), а также методов их совмещения в рабочем устройстве. Разработанные подходы могут быть использованы для создания твердотельных аккумуляторов на основе других систем.

Соискатель имеет 150 опубликованных работ, из них 68 по теме диссертации: **24 статьи** в рекомендованных ВАК журналах, 4 статьи в журналах, входящих в базу данных РИНЦ, главу в книге и 39 тезисов докладов на конференциях. Вклад автора во всех публикациях составляет 50–100 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Il'ina E.A.** Effect of heat treatment on the interface resistance between $LiFePO_4$ and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E.A. Il'ina** // Solid State Ionics. – 2024. – V. 414. – P. 116638. – DOI: 10.1016/j.ssi.2024.116638.

2. **Il'ina E.** Interpretation of the resistance of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – Li_2O–B_2O_3–SiO_2 composite electrolytes for all–solid–state batteries using the distribution of relaxation times technique / **E. Il'ina**, D. Osinkin // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 580.– P. 233370. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233370.

3. **Il'ina E. A.** In Situ Li-In Anode Formation on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte in All-Solid-State Battery / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, I. I. Talankin // Batteries. – 2022. – V. 8. – P. 226. – DOI: 10.3390/batteries8110226.

4. **Il'ina E.** Structural Features and Li-Ion Diffusion Mechanism in Tantalum-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / **E. Il'ina**, E. Lylin, M. Vlasov, A. Kabanov, K. Okhotnikov, E. Sherstobitova, M. Zobel // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – V. 5. – I. 3. – P. 2959–2967. – DOI: 10.1021/acsaem.1c03632.

5. **Il'ina E. A.** Studying of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ stability by means of chemical thermodynamics for application in all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135220. – DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135220.

На автореферат диссертации прислали положительные отзывы:

1. Доктор физико-математических наук **Бурмистров В.А.**, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов Челябинского государственного университета. Заданы вопросы:

– С чем связано изменение параметра a элементарной ячейки при введении Al^{3+}?

– Контролировали ли плотность образцов при исследовании проводимости?

2. Доктор химических наук **Кузнецов С.А.**, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии, и кандидат технических наук **Куншина Г.Б.**, ведущий научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр РАН", г. Апатиты:

– Какова плотность полученных композитов?

– Не будет ли более эффективным полный переход LLZ в кубическую фазу?

– Повысить устойчивость LLZ можно увеличением плотности методом ИПС.

– Каковы характеристики ячеек Li-In /c-LLZ + 1 масс.% LYS/ Li-In при 25 °C?

– Катодные материалы были синтезированы или приобретены?

3. Доктор химических наук **Аксенов С.М.**, заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения Центра наноматериаловедения ФИЦ «Кольский

научный центр РАН» и кандидат химических наук **Гришаев В.Ю.**, научный сотрудник той же лаборатории, г. Апатиты:

– Почему выбрана La-содержащая фаза? Были ли исследования с другими РЗЭ?

– Отсутствуют расшифровки обозначений R_{gb} и R_t.

– Нельзя ли сравнить характеристики ваших ячеек и обычных аккумуляторов?

4. Доктор химических наук **Пийр И.В.**, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ «Коми научный центр» УрО РАН, г. Сыктывкар:

– Полезно было бы привести штрих-дифрактограмму кубической модификации.

– Что значит «близость кристаллических структур $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и $Li_5La_3M_2O_{12}$»?

– Как связано увеличение проводимости с фазовым переходом LLZ?

– Как малая добавка стекла влияет на кристаллизацию и проводимость композита?

– Каково время термообработки смесей электролита с катодными материалами?

5. Доктор химических наук **Остроушко А.А.,** заведующий отделом химического материаловедения Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург:

– Почему для синтеза использовали нерастворимый оксидный реагент?

– Нет сравнения характеристик материалов и ячеек с существующими аналогами.

6. Доктор химических наук **Косова Н.В.,** ведущий научный сотрудник лаборатории химии твердого тела Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск:

– Как ведут себя ячейки в ходе циклирования при комнатной температуре?

– В каких условиях был приготовлен Li-In сплав?

– Не понятен рисунок 13а.

7. Кандидат химических наук **Дрожжин О.А.**, ведущий научный сотрудник кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва:

– Можно ли определить позиции Al^{3+} в LLZ с помощью рентгеновской (нейтронной) дифракции? Была ли использована просвечивающая электронная микроскопия?

– Алюминий сохраняется в виде отдельной фазы или формирует сплав с литием?

– Каковы причины положительного эффекта применения буферного слоя алюминия.

– В чем причины низкой кулоновской эффективности полных ячеек (рис. 24)?

8. Доктор физико-математических наук **Упоров С.А.**, старший научный сотрудник лаборатории высокоэнтропийных сплавов Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Что необходимо для стабильной работы ячеек при комнатной температуре?

– Какие из разработанных методик пригодны для формирования тонких мембран?

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов. Официальные оппоненты являются признанными специалистами в области теоретической кристаллохимии, математического моделирования в химии и материаловедении (В.А. Блатов), исследования кристаллической структуры оксидных соединений, в том числе катион-проводящих материалов (Т.А. Денисова), изучения структурных особенностей и транспортных свойств оксидных соединений (И.А. Стенина). Ведущая организация, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, известна своими исследованиями в области разработки твердотельных электрохимических устройств и изучения механизмов ионного переноса в твердых материалах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработаны подходы к созданию полностью твердотельных литиевых источников тока, заключающиеся в увеличении электропроводности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ путем сочетания гетеровалентных замещений и введения стеклообразных спекающих добавок, а также формирования границ твердый электролит/электрод, обеспечивающих плотный контакт и минимальное контактное сопротивление;

предложен метод термодинамического моделирования условий устойчивости соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с различными электродными материалами (Li, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$), позволяющий оценить совместимость компонентов, выбранных для сборки твердотельных литиевых и литий-ионных источников тока;

доказано, что с помощью добавок трехкомпонентных литийпроводящих стекол Li_2O-B_2O_3-SiO_2 или Li_2O-Y_2O_3-SiO_2 можно существенно (до 5 раз при комнатной температуре) увеличить электропроводность спеченных керамических образцов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и уменьшить электросопротивление на границе твердых фаз катод/электролит.

Теоретическая значимость исследования:

доказано с помощью моделирования структуры соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и ряда твердых растворов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ в рамках теории функционала плотности, что замещение ионов Zr^{4+} катионами Ta^{5+} сопровождается уменьшением энергии миграции катионов Li^+, как возможным следствием изменения размеров каналов миграции носителей тока;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия, химический анализ, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, гранулометрический анализ, оптическая дилатометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод электрохимического импеданса с привлечением метода распределения времен релаксации, циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, термодинамическое моделирование, теоретический расчет барьеров миграции и энергии образования вакансий в рамках теории функционала плотности;

изучено влияние на литий-катионную проводимость соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ двойного гетеровалентного допирования при замещении Zr^{4+} на Nb^{5+} или Ta^{5+} и катионов Li^+ на Al^{3+}: добавки как пятизарядных катионов, так и Al^{3+} приводят к изменению концентрации носителей тока и стабилизации кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, а введение алюминия, кроме этого, сопровождается снижением вклада зернограничного сопротивления, что определяет более высокую электропроводность содопированных материалов;

изложены закономерности влияния стеклообразного компонента на электропроводность композиционных электролитов на основе LLZ, величина которой при комнатной температуре увеличивается примерно на порядок при

изменении концентрации стекла от 0 до 3 масс.% вследствие заполнения пор в электролите, при дальнейшем увеличении содержания стекла происходит его частичная кристаллизация, приводящая к уменьшению проводимости композита.

Значение полученных результатов исследования для практики:

разработан метод формирования Li-In анода с высоким (>80 ат.%) содержанием лития на поверхности литийпроводящего твердого электролита методом in situ, способствующий обеспечению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом;

представлены практические рекомендации по организации плотного контакта на границе твердый электролит/катод за счет введения в катодный материал литий-проводящей стеклообразной добавки ($65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$);

созданы с использованием разработанных материалов (электролитом $Li_{7.15}La_3Zr_{1.85}Al_{0.15}O_{12}$, литий-индиевым анодом и композиционным катодом на основе $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) макеты полностью твердофазных источников тока, емкость которых в течение первых 10 циклов составила около 140 мкАч/г при плотности тока 20 мкА/см^2 и температуре 200 °С, что свидетельствует о принципиальной применимости предложенного дизайна ячейки.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, рамановском микроскопе-спектрометре Renishaw U1000, лазерном дифракционном анализаторе распределения частиц по размерам Malvern Mastersizer 2000, электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, атомно-силовом микроскопе NTEGRA Aura, оптическом дилатометре ODP868, дифференциальных сканирующих калориметрах Netzsch STA 449 F1 Jupiter и DSK 204 F1 Phoenix, анализаторе иммитанса Е7-25, потенциостате-гальваностате Р-5Х), а также оборудования других организаций (нейтронный порошковый дифрактометр высокого разрешения D7a исследовательского реактора ИВВ-2М, калориметр Кальве ДАК-1-1);

установлено качественное совпадение результатов термодинамических расчетов и экспериментально найденных условий стабильности цирконата лантана-лития в контакте с электродными материалами и компонентами воздуха;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программный комплекс ASTRA.4 с базой данных ASTRA.BAS для оценки термодинамической устойчивости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ к различным веществам; программа "DRTcalc", работающая в среде MATLAB, для расчета функций распределения времен релаксации; программный пакет Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) для моделирования литий-ионной диффузии в соединении $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с кубической модификацией и в допированном соединении ($Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$).

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач и выборе объектов исследований, разработке методики синтеза и изготовлении керамики LLZ, синтезе и аттестации всех исследованных в работе соединений, термогравиметрических исследованиях, измерении транспортных характеристик, математической обработке, обобщении и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций с привлечением специалистов к обсуждению результатов исследований.

В соответствии с **паспортом специальности 1.4.6. Электрохимия** работа направлена на изучение «термодинамических и транспортных свойств твердых ионпроводящих систем» на основе LLZ; «оптимизацию электролитов, электродных материалов» для полностью литиевых твердотельных источников тока.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования научным учреждениям и промышленными предприятиям, занимающимся исследованиями и разработкой электрохимических устройств с твердыми электролитами, таким как Институт физики твердого тела РАН и Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), Сколковский институт науки и технологий (г. Москва), Институт химии твердого тела и механохимии и Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск), а также организациям, занимающимся

разработкой литий-ионных источников тока, таким как ООО «Рэнера» и АО «Металлион» (г. Москва).

В ходе защиты диссертации соискатель Ильина Е.А. ответила на заданные ей вопросы, критические замечания не были высказаны.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы, направленных на разработку материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока, можно квалифицировать как крупное научное достижение в области электрохимии твёрдого тела, охватывающее решение актуальных задач: материаловедческих (дизайн новых литийпроводящих твердых электролитов, полученных двойным допированием, и исследование их транспортных свойств), технологических (разработка получения анодов системы Li-In методом in-situ) и электрохимических (аттестация границ твердый электрод/твердый электролит и поиск эффективных способов снижения поляризационного сопротивления).

На заседании **24 декабря 2025 г**. диссертационный совет принял решение присудить **Ильиной Е.А.** ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **5** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **18**, против **0**, недействительных **0**.

Председатель диссертационного совета
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Кулик Нина Павловна
25.12.2025