ОТЗЫВ

на автореферат диссертации *Ильиной Евгении Алексеевны*
на тему *«Синтез и свойства материалов для полностью твердотельных литиевых источников тока»*,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Разработка полностью твердотельных источников тока в настоящее время является одной из актуальных задач электрохимии. Объектами исследования соискателем были выбраны металлический литий и сплавы на его основе в качестве материала анода, фазы на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в качестве твердого электролита и композиты на основе $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ с добавками Li_3BO_3 и $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ в качестве катодного материала. Актуальность темы диссертации Ильиной Е.А. подтверждается поддержкой выполненной работы грантами РФФИ № 16-33-00409 мол_а, № 20-43-660015 р_а), Президента РФ (№ МК-1382.2019.3, № МК-4015.2021.1.3).

Соискателем Ильиной Е.А. проведено исследование с использованием многочисленных современных экспериментальных методов (нейтронографии порошков, атомно-силовой микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, гальваностатического циклирования, а также термодинамического моделирования и моделирования структуры соединений с помощью теории функционала плотности). Следует подчеркнуть, что весьма информативным для изучения фазового перехода LLZ является метод высокотемпературной рентгеновской дифракции (HT-XRD), который, к сожалению, не использовался соискателем.

Автором представлен большой объем экспериментального материала и достоверная интерпретация полученных результатов. В рамках проведенного исследования Ильиной Е.А. разработаны подходы к созданию твердотельных литиевых источников тока на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ путем сочетания гетеровалентных замещений различного типа и введения стеклообразных спекающих добавок, и формирования границ твердый электролит/электрод, обеспечивающих плотный контакт и минимальное контактное сопротивление на границе. Макеты полностью твердотельных литиевых источников тока на основе разработанных Ильиной Е.А. материалов показали стабильность рабочих характеристик при плотности тока 20 мкА/см^2 при 200°С в течение первых 10 циклов. Полученные Ильиной Е.А. результаты имеют практическое значение, поскольку могут служить основой для создания нового поколения твердотельных литиевых источников тока.

Диссертационная работа Ильиной Е.А. является завершенным научным трудом. Основные результаты представлены в главе монографии и 28 научных статьях в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus, а также широко обсуждались на российских и международных конференциях.

По автореферату диссертации можно высказать следующие замечания и вопросы:

1. На с. 14 указывается, что проводимость тетрагонального LLZ, измеренная на керамических образцах с плотностью ~82% достигает $7{,}0 \cdot 10^{-6}$ См/см при 30°С. Для снижения пористости, увеличения плотности и проводимости в состав LLZ вводили спекающие добавки (литиевые боросиликатное и иттрий-силикатное стекло). Однако не указывается плотность полученных композитов.

2. В автореферате (с. 18) отмечается, что добавка стекла приводит к увеличению проводимости тетрагонального LLZ с $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (3 масс.% LBS) и $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ См/см (5 масс.% LYS) за счет заполнения пор и частичного перехода тетрагональной модификации в кубическую. Поскольку данное значение ионной проводимости композитов на основе тетрагонального LLZ не достигает нижнего предела для их практического использования в источниках тока (10^{-4} См/см), не будет ли более эффективным осуществить полный переход в кубическую фазу, что позволит увеличить ионную проводимость на 2 порядка?

3. Автором установлено (с. 23-24), что добавка литий-проводящего стекла в кубический LLZ повышает устойчивость исходного соединения при контакте с компонентами окружающей среды. Однако подобных результатов можно добиться и без добавки стекла, повышая плотность, например, инновационным методом ИПС (до 97-98%).

4. На с. 31 (рис. 16) приведены годографы импеданса и данные гальваностатического циклирования ячеек Li-In /c-LLZ + 1 масс.% LYS/ Li-In при температуре 200°С. А каковы характеристики указанных ячеек при комнатной температуре?

5. В автореферате указано (с. 32), что 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). Перечисленные материалы были синтезированы или приобретены?

Высказанные вопросы и замечания не снижают высокую оценку выполненного исследования. Считаем, что диссертация отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор, Ильина Е.А., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии
Института химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Кузнецов Сергей Александрович

17.11.2025г.

184209 Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а
тел. (81555)-79730,
e-mail: s.kuznetsov@ksc.ru

Согласна с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник
Института химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Куншина Галина Борисовна

17.11.2015г.

184209 Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а
тел. (81555)-79339,
e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Подпись Кузнецова С.А. и Куншиной Г.Б. заверяю

Ученый секретарь Института химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
кандидат технических наук Васильева Т.Н.