ПРОТОКОЛ № 14

заседания диссертационного совета 24.1.045.01
на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

от 23 сентября 2025 г.

Председатель заседания –доктор химических наук, Ткачева О.Ю., заместитель председателя диссертационного совета.

Ученый секретарь – кандидат химических наук Кулик Н.П.

ПРИСУТСТВОВАЛИ ОЧНО:

№	Фамилия, имя, отчество	Ученое звание, степень	Шифр специальности
1.	Ткачева Ольга Юрьевна	д. хим. наук	1.4.4.
2.	Кулик Нина Павловна	к. хим. наук	1.4.4.
3.	Архипов Павел Александрович	с.н.с., д. хим. наук	2.6.9.
4.	Бронин Димитрий Игоревич	с.н.с., д. хим. наук	1.4.6.
5.	Елшина Людмила Августовна	д. хим. наук	2.6.9.
6.	Медведев Дмитрий Андреевич	д. хим. наук	1.4.6.
7.	Потапов Алексей Михайлович	доцент, д. техн. наук	2.6.9.
8.	Смоленский Валерий Владимирович	с. н. с., д. хим. наук	1.4.6.
9.	Суздальцев Андрей Викторович	д. хим. наук	2.6.9.
10.	Тарасова Наталия Александровна	доцент, д. хим. наук	1.4.6.
11.	Филатов Евгений Сергеевич	с. н. с., д. хим. наук	2.6.9.
12.	Хохлов Владимир Антонович	профессор, д. хим. наук	1.4.4
13.	Шехтман Георгий Шаевич	д. хим. наук	1.4.6.

УЧАСТВОВАЛИ В ИНТЕРАКТИВНОМ РЕЖИМЕ:

№	Фамилия, имя, отчество	Ученое звание, степень	Шифр специальности
14.	Анимица Ирина Евгеньевна	с.н.с, д. хим. наук	1.4.4.
15.	Зуев Андрей Юпрьевич	доцент, д. хим. наук	1.4.4
16.	Останина Татьяна Николаевна	профессор, д.х.н.	1.4.6.
17.	Ребрин Олег Иринархович	профессор, д. хим. наук	1.4.6
18.	Черепанов Владимир Александрович	профессор, д. хим. наук	1.4.4

Всего: 18 человек из 25 членов совета

СЛУШАЛИ Бронина Димитрия Игоревича о диссертационной работе Ильиной Евгении Алексеевны на тему «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА».

Работа выполнена в ИВТЭ и представлена на соискание степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Комиссия в составе членов диссертационного совета Бронина Д.И., Медведева Д.А., Шехтмана Г.Ш. и. ознакомилась с диссертационной работой и считает:

1. Диссертационная работа соответствует профилю диссертационного совета, паспорту заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия и отрасли науки. Направления диссертационной работы отвечают следующим пунктам паспорта специальности 1.4.6.: п.1 «Термодинамические и транспортные свойства твердых ионпроводящих систем» на основе цирконатов литий-лантана (LLZ); п. 5 «Транспортные явления» в твердооксидных электролитах, «миграционный перенос» ионов лития; п. 10 «…оптимизация электролитов, электродных материалов» для полностью твердотельных источников, «исследование и моделирование» этих источников.

2. Личный вклад автора заключается в определении целей, постановке задач и выбор объектов исследований; анализе литературных данных; разработке методики синтеза; получении и аттестации всех исследованных в работе соединений; проведении термогравиметрических исследований, измерении транспортных характеристик образцов; обработке полученных результатов, обобщении и интерпретации полученных данных; подготовке материалов и статей для публикации в рецензируемых научных изданиях.

3. По результатам диссертации опубликованы 1 глава в книге и 28 научных статей, в том числе 24 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Кроме того, имеется 39 публикаций в материалах научных мероприятий различного уровня.

4. Апробация полученных в рамках диссертационного исследования результатов состоялась на 33 всероссийских и 2 международных научных мероприятиях.

5. Диссертационная работа представляет собой завершенное исследование. Оригинальность работы, определённая с помощью экспертной системы обнаружения текстовых заимствований «АНТИПЛАГИАТ», составляет 85.21% (без списка литературы). На корректное цитирование работ приходится 5.41%. Обнаруженные заимствования составили 9.38%, это преимущественно часто употребляемые во введениях диссертаций формулировки, общепринятые термины, а также устоявшиеся выражения.

6. Научная новизна и теоретическая значимость:

- Калориметрическим методом определены термодинамические характеристики $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, на основе которых впервые с помощью термодинамического моделирования установлены условия устойчивости этого соединения в контакте с различными электродными материалами и компонентами воздуха.
- Моделирование структуры соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и ряда составов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ с помощью теории функционала плотности показало, что наблюдаемое возрастание литий-катионной проводимости при замещении $Zr^{4+} + Li^+ \rightarrow Ta^{5+} + V_{Li}$ сопровождается уменьшением энергии миграции катионов лития и связано с геометрическим фактором, т.е. изменением размера каналов миграции носителей тока.

- С привлечением метода распределения времен релаксации установлен механизм переноса ионов лития в композиционных твердых электролитах, осуществляемый по керамическим зернам и стеклообразной добавке.
- Определены подходы к организации буферного слоя алюминия на границе раздела анод | электролит. Показано, что толщина буферного слоя металла, обеспечивающего плотный контакт между твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и Li анодом, составляет не менее 100 нм.
- Показано, что симметричные ячейки, в которых анодом служил сплав Li-In с высоким содержанием лития (40-90 ат.%), сформированный методом «in situ» на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, демонстрируют снижение межфазного сопротивления и увеличение плотности тока по сравнению с ячейками, в которых анодом служил сплав с малым содержанием лития и метод «in situ» не использовался.
- Установлены закономерности изменения электрохимических свойств на границе раздела электрод | электролит при внесении 5 масс.% литий-проводящей спекающей добавки при формировании композиционного катодного материала.

7. Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

- Показана перспективность применения модифицированного растворного метода синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для получения мелкодисперсных порошков твердого электролита и оптимизации условий последующей термообработки образцов, позволяющей значительно увеличить их плотность и электропроводность.
- Предложены варианты состава композиционных твердых электролитов на основе кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с добавлением литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол для повышения устойчивости электролита в контакте с компонентами окружающей среды и смачивания металлическим литием.
- Разработан метод формирования Li-In анода с высоким содержанием лития (от 40 до 90 ат.%) на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Установлено, что использование Li-In анодных материалов с содержанием лития >80 ат.% способствует обеспечению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом, а также обеспечивает стабильное поведение электрохимических симметричных ячеек при циклировании.
- Предложена стратегия организации плотного контакта на границе твердый электролит | катод, благодаря введению в катодный материал литий-проводящей стеклообразной добавки ($65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$), что позволяет существенно снизить сопротивление на границе двух твердых фаз и температуру термообработки композиционного катодного материала с 700 до 650 °C.

8. Диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям Постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции) «О порядке присуждения ученых степеней» и может быть представлена к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

В качестве ведущей организации рекомендуется Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск. В лаборатории ионики твёрдого тела этого института проводятся работы, посвященные разработке твердотельных электрохимических устройств, исследованию механизма ионного переноса в твердых веществах и изучению композиционных твердых электролитов. Список публикаций сотрудников ИХТТМ СО РАН, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Shivtsov D.M. Hybrid solid electrolyte composites based on $NaNO_2$ and aerogel-prepared Mg-Al oxides / D.M. Shivtsov, Y.G. Mateyshina, E.V. Ilyina, A.A. Pochtar, N.F. Uvarov, A.A. Vedyagin // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – V. 176. – P. 114324. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114324
2. Shindrov A.A. Application of dry high-energy ball-milling to increase the density and grain boundary conductivity of solid ceramic electrolytes: $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ as a case study / A.A. Shindrov, M.G. Skachilova, A.A. Shapovalova, N.V. Kosova // Ionics. – 2025. – V. 31. P. 1351-1360. https://doi.org/10.1007/s11581-024-05986-4
3. Podgornova O.A. The effect of lithium sources and thermal treatment on the structure and electrochemistry of $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ and $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ cathodes / O.A. Podgornova, K.V. Mishchenko, M.A. Kirsanova, D.O. Semykina, Y.A. Morkhova, N.V. Kosova // J. Solid State Electrochem. – 2024. – V. 28. – P. 2351-2362. https://doi.org/10.1007/s10008-023-05781-7
4. Slobodyuk A.B. Synthesis, Ionic Mobility, and Conductivity of Composites Based on Tin and Lead Difluorides According to the 19F NMR and Impedance Spectroscopy Data / A.B. Slobodyuk, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, N.F. Uvarov, V.Ya. Kavun // Russ. J. Electrochem. – 2024. – V. 60. – P. 459-467. https://doi.org/10.1134/S1023193524700058
5. Dudina D.V. Morphological and structural changes of sintered Cu-10 wt% Al materials with different alloying levels in salt spray environment / D.V. Dudina, I.D. Kuchumova, I.S. Batraev, B.B. Bokhonov, A.A. Ondar, T.F. Grigoreva, A.A. Shtertser // Materials Letters. – 2024. – V. 354. – P. 135405. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135405
6. Kyzlasova D. Electrolytes in the $[N13pip]ClO_4$-$LiClO_4$-Al_2O_3 system for solid state lithium batteries / D. Kyzlasova, A. Ulihin, N. Uvarov // Chimica Techno Acta. – 2024. – V. 11. – No. 3. – P. 202411304. https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.3.04
7. Зима Т.М. Образование наноструктурированных композитов на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ при гидротермальной обработке компонентов / Т.М. Зима, А.В. Ухина, Н.Ф. Уваров // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 9. – С. 997-1003. https://doi.org/10.31857/S0002337X23090178
8. Zima T. Crystal growth of fluorine-doped tin oxide structures with extraordinary morphology by the hydrothermal method and their electrical conductivity / T. Zima, N. Uvarov // Journal of Crystal Growth. – 2023. – V. 616. – P. 127254. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127254
9. Kozlova A.V. In situ study of solid-state synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$–Li_2TiO_3 and $Li_4Ti_5O_{12}$–TiO_2 composites / A.V. Kozlova, N.F. Uvarov, Y.G. Mateyshina // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – V. 313. – P. 123302. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123302
10. Улихин А.С. Ионная проводимость композитов $LiTi_2(PO_4)_3$–$LiClO_4$ / А.С. Улихин, Д.В. Новожилов, В.Р. Хуснутдинов, Ю.Е. Синельникова, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2022. – Т. 58, № 7. – С . 380-384. https://doi.org/10.31857/S0424857022070143

Согласие предлагаемой ведущей организации получено.

В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Химико-технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Блатов В.А. – специалист в области кристаллохимии и неорганической химии, автор 320 статей. Областью его научных интересов является теоретическая кристаллохимия, математическое моделирование в химии и материаловедении, информационные системы в материаловедении. Список научных работ, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Bukhteeva E.O. The “reaction zone” concept in modeling solid-state transformations and predicting crystal structures / E.O. Bukhteeva, **V.A. Blatov** // Structural Chemistry. – 2025. – V. 36. – I. 1. – P. 77-87. https://doi.org/10.1007/s11224-024-02402-5
2. Kabanova N.A. Topological relations between crystal structures: a route to predicting inorganic materials / N.A. Kabanova, E.A. Grishina, V.T. Osipov, V.E. Pavlova, M.A. Solodovnikova, A.A. Kabanov, **V.A. Blatov** // Struct Chem. – 2024. – V. 35.– P. 1793-1803. https://doi.org/10.1007/s11224-024-02379-1
3. Shevchenko A.P. Stability of inorganic ionic structures: the uniformity approach / A.P. Shevchenko, **V.A. Blatov** // Acta Cryst. – 2024. – V. A80.– P. 446-456. https://doi.org/10.1107/S2053273324009008
4. Kabanov A.A. Computational design of materials for metal-ion batteries. In Comprehensive Inorganic Chemistry III./ Kabanov A.A., Y.A. Morkhova, I.A. Bezuglov, **V.A. Blatov** – Elsevier, 2023. – P. 404-429. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00062-5
5. Gulino V. Combined DFT and geometrical–topological analysis of Li-ion conductivity in complex hydrides / V.Gulino, A.Wolczyk, A.A. Golov, R.A. Eremin, M.Palumbo, C. Nervi, **V.A. Blatov**, D.M. Proserpio, M. Baricco // Inorg. Chem. Front. – 2020. – V. 7. – P. 3115-3125. https://doi.org/10.1039/D0QI00577K

Денисова Татьяна Александровна, доктор химичеких наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Денисова Т.А. – специалист в области химии твердого тела, автор 95 статей. Областью её научных интересов является исследование структуры оксидных соединений, в том числе катион-проводящих материалов. Список публикаций, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Fedorov D. Synthesis and Transport Properties of Triple Molybdate $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ with the NASICON-Type Structure / D. Fedorov, I. Kotova, A. Tyutyunnik, Y. Baklanova, D. Korona, N. Medvedeva, **T. Denisova**, E. Khaikina, V. Ogloblichev, A. Buzlukov // Inorganic

Chemistry. – 2025. – V. 64. – № 24. – P. 12052-12061. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c01267
2. Fedorov D.S. Mechanism of sodium diffusion in $Na_{5-x}M_{1-x}Zr_x(MoO_4)_4$ (M = Y, La, Bi; 0 ≤x≤ 0.1) revealed from ^{23}Na NMR, impedance spectroscopy and ab initio calculations / D.S. Fedorov, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, **T.A. Denisova**, D.V. Suetin, N.I. Medvedeva, L.G. Maksimova, D.V. Korona, T.S. Spiridonova, A.P. Tyutyunnik, I. Yu Arapova, S.F. Solodovnikov // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 24. – P. 40551-40559. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.033
3. Marshenya S.N. $NaGaPO_4F$ – a $KTiOPO_4$-structured solid sodium-ion conductor / S.N. Marshenya, A.D. Dembitskiy, D.S. Fedorov, A.G. Scherbakov, I.A. Trussov, O. Emelianova, D.A. Aksyonov, A.L. Buzlukov, N.A. Zhuravlev, **T.A. Denisova**, N.I. Medvedeva, A.M. Abakumov, E.V. Antipov, S.S. Fedotov // Dalton Trans. – 2023. – V. 52. – P. 17426. DOI: 10.1039/D3DT03107A
4. Buzlukov A.L. Ion Mobility in Triple Sodium Molybdates and Tungstates with a NASICON Structure / A.L. Buzlukov, D.S. Fedorov, A.V. Serdtsev, I.Yu. Kotova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, Ya.V. Baklanova, V.V. Ogloblichev, N.M. Kozhevnikova, **T.A. Denisova**, N. I. Medvedeva // J. Exp. Theor. Phys. – 2022. – V. 134. – P. 42-50. https://doi.org/10.1134/S1063776122010071
5. Solodovnikov S.F. Molybdates and tungstates of the alluaudite family: crystal chemistry, composition, and ionic mobility / S.F. Solodovnikov, O.A. Gulyaeva, A.A. Savina, V.N. Yudin, A.L. Buzlukov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, T.S. Spiridonova, E.G. Khaikina, S.Yu. Stefanovich, N.I. Medvedeva, Ya.V. Baklanova, **T.A. Denisova** // J Struct Chem. – 2022. – V. 63. – P. 1101-1133. https://doi.org/10.1134/S0022476622070071

Стенина Ирина Александровна, доктор химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, профессор РАН, ведущий научный сотрудник базовой кафедры неорганической химии и материаловедения Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Стенина И.А. – специалист в области химии твердого тела и электрохимии, автор 181 статей. Областью её научных интересов является изучение структурных особенностей функциональных свойств оксидных соединений в зависимости от условий синтеза, разработка твердых электролитов и электродных материалов для химических источников тока. Список публикаций, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Asabina E.A. Synthesis and ionic conductivity of $Na_{1+2x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mg, Mn) NASICON-type ceramic materials / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, **I.A. Stenina**, A.B. Yaroslavtsev // Solid State Ionics. – 2025. – V. 160. – P. 107786. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107786
2. Pyrkova A.B. Effect of Boron Oxide on the Ionic Conductivity of the $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ Ceramics with a NASICON Structure / A.B. Pyrkova, **I.A. Stenina**, A.B. Yaroslavtsev // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2025. – V. 70. – P. 274-282 (2025). https://doi.org/10.1134/S0036023624603271

3. Воропаева Д.Ю. Твердые электролиты: на пути к повышению мощности литий-ионных аккумуляторов / Д.Ю. Воропаева, **И.А. Стенина**, А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2024. V. 93. – RCR5126. https://doi.org/10.59761/RCR5126
4. **Stenina I.A.** Doped Lithium Titanates and their Composites with Carbon Nanotubes as Anodes for Lithium-Ion Batteries / **I.A. Stenina**, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2024. – V. 69. P. 1762-1769. https://doi.org/10.1134/S0036023624601855
5. **Stenina I.** Composite Cathodes Based on Lithium-Iron Phosphate and N-Doped Carbon Materials / **I. Stenina**, D. Safikanov, P. Minakova, S. Novikova, T. Kulova, A. Yaroslavtsev // Batteries. – 2022. – V. 8. – P. 256.

Согласие предполагаемых оппонентов получено.

Комиссия рекомендует принять диссертационную работу Ильиной Е.А. к защите в диссертационном совете 24.1.045.01 по специальности 1.4.6. Электрохимия.

ПОСТАНОВИЛИ: («за» – 18, «против» – 0, «воздержались» – 0):

– Принять диссертацию Ильиной Л.Р. к защите по специальности 1.4.6. Электрохимия.

– Назначить официальными оппонентами:

1. ***Блатова Владислава Анатольевича***, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета.

2. ***Денисову Татьяну Александровну***, доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

3. ***Стенину Ирину Александровну***, доктора химических наук, профессора РАН, ведущего научного сотрудника базовой кафедры неорганической химии и материаловедения Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук.

– Назначить ведущей организацией по защите ***Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук***, г. Новосибирск.

– Утвердить дату защиты **24 декабря 2025** г., 13.00.

– Разрешить публикацию автореферата диссертации в количестве 100 экземпляров.

– Утвердить список адресов для рассылки автореферата.

Заместитель председателя диссертационного совета, д.х.н. О.Ю. Ткачева

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н. Н.П. Кулик

Подписи Ткачевой О.Ю. и Кулик Н.П. заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н. А.О. Кодинцева