ОТЗЫВ

официального оппонента Стениной Ирины Александровны на диссертационную работу **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

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Ильиной Е.А. посвящена актуальной тематике исследований, а именно получению материалов для источников тока нового поколения. Разработка полностью твердотельных литиевых источников тока обусловлена переходом от жидкого электролита к твердому, способному повысить безопасность и достичь более высокой плотности энергии по сравнению с традиционными литий-ионными аккумуляторами. Соединения с гранатоподобной структурой, выбранные в качестве объекта исследований, рассматриваются в качестве перспективных твердых электролитов для подобных источников тока благодаря высоким значениям проводимости и устойчивости к металлическому литию. Работа, направленная на оптимизацию литий-проводящего твердого электролита и формирование химически стойкой границы между модифицированным электролитом и электродами, представляет интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Исследования включены в государственное задание на выполнение научно-исследовательской работы Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (№ АААА 122020100210-9). Актуальность работы подтверждается и тем, что она проводилась в рамках тематики различных грантов, а именно проектов РФФИ № 16-33-00409 и № 20-43-660015, стипендии Президента РФ № СП-580.2016.1, грантов Президента РФ № МК-1382.2019.3 и № МК-4015.2021.1.3.

Структура и основное содержание работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложения. **Во введении** обоснована актуальность темы исследования, описаны объекты и предмет исследования, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены литий-проводящие соединения с различными структурами, основное внимание уделено твердым электролитам с гранатоподобной структурой. Проведен систематический анализ влияния допирования и введения спекающих добавок на проводимость цирконата ланатана-лития. Обозначены проблемы, возникающие при формировании границы твердого электролита с электродными материалами, и обсуждены возможные способы их решения. Литературный обзор логично структурирован. На основании анализа литературных данных произведен выбор объектов исследования с постановкой цели и задач работы.

Установлен порог в 5 масс.% по количеству связующего, приводящему к формированию границы между модифицированным электролитом и катодом, характеризующейся сниженным значением контактного сопротивления.

В **заключении** представлены основные выводы по диссертационной работе, а также дальнейшие перспективы разрабатываемой тематики. Важным результатом является дизайн композиционных твердых электролитов за счет введения литий-проводящих стеклообразных добавок, а также разработка способа получения анодов системы Li – In методом in-situ. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Обоснованность выбора методов исследования. Для получения научных результатов был применен комплекс современных взаимодополняющих и достоверных методов исследования с применением сертифицированного и аттестованного оборудования. Использованные экспериментальные методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей. Привлечение расчетных методов позволило выявить закономерности в ряду состав – структура – электрохимические свойства твердых электролитов на основе цирконата лантана-лития.

Научная новизна результатов, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. В работе Ильиной Е.А. проведено комплексное исследование и получены новые данные о влиянии гетеровалентного замещения и введения литий-проводящих стеклообразных добавок на транспортные свойства цирконата лантана-лития.

Впервые калориметрическим методом определена энтальпия растворения соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, полученное значение было использовано для расчёта основных термодинамических характеристик, на основе которых с помощью термодинамического моделирования были установлены условия устойчивости цирконата лантана лития в контакте с различными электродными материалами. 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-ионной проводимости при гетеровалентном замещении сопровождается уменьшением энергии миграции катионов лития и связано с изменением размера каналов миграции носителей тока. Установлен механизм переноса ионов лития в композиционных твердых электролитах со стеклообразной добавкой с привлечением метода распределения времен релаксации при анализе данных электрохимического импеданса, показавший свою перспективность для подобных систем.

Установлена толщина буферного слоя металла, обеспечивающего плотный контакт между твердым электролитом и литиевым анодом, а также разработан метод формирования Li-In анода с высоким содержанием лития на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, обеспечивающий снижение контактного сопротивления на границе и стабильное поведение электрохимических симметричных ячеек в процессе гальваностатического циклирования.

Практическая значимость заключается в возможности использования полученных твердых электролитов и электродных материалов в полностью

Во **второй главе** подробно описаны методы, условия съемки и оборудование, а также подходы, использованные для аттестации полученных материалов и исследования их физико-химических и электрохимических свойств.

Третья глава диссертационного исследования посвящена низкопроводящей тетрагональной модификации цирконата лантана-лития. С целью повышения проводимости недопированного цирконата лантана-лития предложены изостатическое прессование и введение стеклообразных добавок в состав твердого электролита.

В **четвертой главе** представлены результаты гетеровалентного допирования цирконата лантана лития по подрешетке циркония и совместного допирования по подрешеткам лития и циркония. Установлены области гомогенности твердых растворов с помощью рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и электронной микроскопии. С привлечением теории функционала плотности установлено положительное влияние частичного замещения ионов циркония пятизарядными ионами на миграцию ионов лития в структуре твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Полученные композиционные твердые электролиты на основе допированного $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с добавлением литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол характеризуются повышенной устойчивостью к компонентам окружающей среды.

В **пятой главе** приведен расчет термодинамических параметров цирконата лантана-лития и результаты термодинамического моделирования его взаимодействия с различными соединениями, в том числе электродными материалами. Полученные данные могут быть использованы для оценки химической совместимости твердого электролита с компонентами электрохимической ячейки.

В **шестой главе** рассматриваются способы формирования границы раздела между твердыми электролитами и литиевым анодом, а также литий-индиевыми сплавами. С привлечением методов растровой электронной микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии и гальваностатического циклирования симметричных ячеек установлено, что толщина буферного слоя металла (алюминия), напыленного на поверхность твердого электролита, должна составлять не менее 100 нм для снижения контактного сопротивления с литием. Литий-индиевые сплавы с различным содержанием лития были получены двумя методами и аттестованы с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что поэтапное формирование литий-индиевого анода на поверхности твердого электролита с первоначальным нанесением индия приводит к уменьшению сопротивления на исследуемой границе и стабильной работе симметричных ячеек в процессе циклирования.

В **седьмой главе** представлены результаты термической совместимости модифицированных твердых электролитов с катодными материалами, традиционно используемыми в литий-ионных аккумуляторах, и влияние ведения в катодную массу литий-проводящих аморфных добавок в качестве связующего.

твердотельных источниках тока.

Степень обоснованности и достоверности выводов и заключений, сформулированных в диссертации. Выводы, представленные в диссертации, обоснованно следуют из полученных результатов. Основные результаты диссертационной работы представлены в 28 научных статьях, в том числе 24 научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, определенных ВАК РФ, в 1 главе в книге, обсуждены на 35 российских и международных конференциях и симпозиумах.

Диссертация обладает внутренним единством, её главы хорошо взаимосвязаны между собой. Полученные результаты соответствуют поставленным целям и задачам. Материал работы изложен с соблюдением внутренней логики и хорошо оформлен. Тема диссертационного исследования соответствует заявленной специальности 1.4.6. – Электрохимия (химические науки) и находится в русле приоритетных исследований, согласно "Прогнозу научно-технологического развития России: 2030. Энергоэффективность и энергосбережение".

Вопросы и замечания, возникшие при ознакомлении с диссертацией:

1. Как известно, проводимость тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ значительно ниже, чем его кубической модификации, и на 2 порядка меньше значения, необходимого для практического использования в качестве электролита в литиевых аккумуляторах. В чем смысл исследования влияния иттрий-содержащего стекла (LYS) как спекающей добавки на проводимость тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, если за счет допирования это приводит к формированию кубической модификации? Кроме того, такое спекание в любом случае не позволяет получить тетрагональную модификацию с проводимостью, достаточной для практического использования.

2. На с. 112 диссертации написано, что «на ДСК кривой образца с 3 масс.% LBS наблюдается изгиб, соответствующий стеклованию, и два эндотермических пика, соответствующие температурам кристаллизации». Однако кристаллизация – экзотермический процесс. Форма описанной выше и приведенной на рис. 3.11 кривой ДСК аналогична форме кривой ДСК для образца с содержанием 10 масс.% LYS, больше напоминает дрейф базовой линии и не позволяет говорить о наличии изгибов.

3. Поясните, пожалуйста, почему, если «при введении ионов алюминия область твердых растворов значительно уже, но имеющее при этом место увеличение проводимости существенно больше», чем у пятизарядных катионов, то «представляет интерес совместное введение в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ пяти- и трехзарядных допирующих катионов» (с. 22 автореферата).

Также нуждается в пояснении (глава 4), почему при допировании $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ только катионами алюминия замещение происходит в подрешетке циркония, несмотря на значительную разницу их ионных радиусов в октаэдрическом окружении (0.53 (Al) и 0.72 (Zr) Å), а при совместном допировании пяти- и трехзарядными катионами, замещение катионами алюминия происходит в литиевой подрешетке.

4. В чем может заключаться преимущество получения твердотельных аккумуляторов, работающих при 200 °С? В каких устройствах планируется использовать разработанные аккумуляторы?

Представленные вопросы и замечания не снижают общую положительную оценку диссертации, которая выполнена на высоком научном уровне.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование и отвечает всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор, Ильина Е.А., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Согласна с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор химических наук по специальности 1.4.15 (02.00.21) – «Химия твердого тела», профессор РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Стенина Ирина Александровна
«28» ноября 2025 г.

Согласен на включение в аттестационное дело и дальнейшую обработку моих персональных данных, необходимых для процедуры защиты диссертации Ильиной Е.А.

119991, г. Москва, Ленинский просп., 31;
e-mail: stenina@igic.ras.ru;
тел.: 84957756585

Подпись руки Стениной И.А.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН