ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ильиной Евгении Алексеевны на тему «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия

Представленная диссертационная работа Е.А. Ильиной посвящена решению актуальной научно-практической задачи – разработке материалов и технологических решений для создания безопасных и высокоэффективных полностью твердотельных литиевых источников тока (ТТЛ ИТ). Исследование выполнено на стыке современного материаловедения, электрохимии и химии твёрдого тела и отличается комплексным подходом, сочетающим синтез и модификацию функциональных материалов, всестороннее изучение их структуры и свойств, а также конструирование и испытание прототипов электрохимических ячеек. Работа выполнена на высоком научном уровне и демонстрирует комплексный подход, сочетающий тонкий химический синтез, всестороннее исследование структуры и свойств материалов, а также физико-химическое и первопринципное моделирование.

Актуальность проведенных исследований не вызывает сомнений, учитывая растущие потребности в безопасных, энергоемких и долговечных системах хранения энергии для электротранспорта, портативной электроники и распределенной энергетики. Твердотельные литиевые батареи рассматриваются как следующее поколение устройств хранения энергии, способных обеспечить высокую безопасность, энергоёмкость и длительный срок службы. Представленная работа напрямую направлена на преодоление основных технологических барьеров в этой области – низкой ионной проводимости электролитов, высокого межфазного сопротивления и недостаточной стабильности контактов электрод-электролит.

Научная новизна и значимость работы убедительно обоснованы и подтверждаются рядом существенных результатов, впервые полученных автором:

1. Разработаны и оптимизированы методы синтеза (включая модифицированный золь-гель метод) тонкодисперсных порошков и плотной керамики на основе электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) и его допированных производных, что позволило значительно улучшить их функциональные характеристики.
2. Систематически исследовано влияние гетеровалентного допирования (Al^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}) и со-допирования на стабилизацию высокопроводящей кубической фазы LLZ, структуру и ионную проводимость. В рамках теории функционала плотности установлена связь между допированием танталом, геометрией миграционных каналов и энергией миграции ионов лития.
3. Предложен и детально изучен эффективный подход к повышению проводимости и технологичности твердых электролитов путем создания композиционных материалов LLZ с литий-проводящими стеклами. Впервые с

применением метода распределения времен релаксации доказано, что транспорт ионов лития в таких композитах происходит как по керамической матрице, так и по введенной в состав аморфной фазе.

4. Впервые экспериментально определены ключевые термодинамические характеристики (энтальпия образования, теплоемкость) соединения LLZ. На их основе методом термодинамического моделирования установлены области его устойчивости в контакте с компонентами воздуха и широким набором перспективных электродных материалов (Li, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$), что создает научную базу для рационального подбора пар материалов.
5. Разработаны и экспериментально обоснованы оригинальные стратегии решения критической проблемы ТТЛ ИТ – формирования низкоомных и стабильных интерфейсов «электрод-твердый электролит».

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Исследования проводились с привлечением современного комплекса взаимодополняющих методов, таких как РФА, нейтронография, РЭМ, АСМ, ДСК, ЭИС, DRT-анализ, химическая термодинамика, *ab initio* моделирование и др. Работа прошла широкую апробацию: результаты исследования представлены на 39 российских и международных конференциях и в полной мере отражены в 28 научных статьях по теме диссертации (включая журналы Q1/Q2 Web of Science), что свидетельствует о признании исследования широким научным сообществом.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в создании научного фундамента для направленного дизайна нового высокопроизводительного и безопасного класса аккумуляторов – полностью твердотельных литиевых источников тока. Полученные Ильиной Е.А. результаты вносят существенный вклад в фундаментальные основы химии твердотельных ионных проводников и физико-химии интерфейсов. Разработанные методики синтеза, модификации и диагностики материалов, а также стратегии проектирования интерфейсов представляют собой готовый научно-технологический задел для создания нового поколения безопасных литиевых батарей с повышенной удельной энергией.

При ознакомлении с авторефератом диссертации возникли следующие вопросы и замечания, требующие дополнительного обсуждения:

1. Циклирование опытных ячеек проводилось при повышенной температуре (200 °C). Насколько критична необходимость высокотемпературной работы для созданных систем? Какие конкретные барьеры (кинетические, структурные) необходимо преодолеть, чтобы обеспечить стабильную работу элементов с сопоставимыми характеристиками уже в области комнатных температур?
2. Одним из ключевых направлений дальнейших исследований автор справедливо называет переход к тонкопленочным технологиям. Можно ли в рамках уже разработанных автором химических подходов (золь-гель, использование

стеклообразных фаз) предложить конкретные методики формирования тонких (менее 10 мкм) плотных мембран LLZ на подложках? С какими основными технологическими сложностями здесь предстоит столкнуться?

Диссертационная работа Ильиной Евгении Алексеевны представляет собой завершенное фундаментальное и прикладное исследование, отличающееся цельностью постановки задачи, глубиной проработки, новизной полученных результатов и высоким уровнем их доказательности. Работа вносит значительный вклад в развитие электрохимии, материаловедения и химии твердого тела. Полученные результаты открывают новые перспективы для направленного дизайна высокопроизводительных полностью твердотельных литиевых источников тока.

Учитывая вышеизложенное, считаю, что диссертационная работа Ильиной Евгении Алексеевны на тему «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА» полностью отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «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.

«21» декабря 2025 г.

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокоэнтропийных сплавов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМЕТ УрО РАН)

_____ Упоров Сергей Александрович

620016, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Телефон: +7(343) 232-90-76, email: uporovsegrej@gmail.com

Я, Упоров Сергей Александрович, *согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе, а также на их размещение в сети Интернет* _____

Подпись Упорова С.А. заверяю,

начальник отдела кадров ФГБУН ИМЕТ УрО РАН Андреева О.Ю.

Отдел кадров