

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Сюй Сеюйя на тему: «Li-проводящий керамический электролит со
структурой NASICON для твердотельных аккумуляторов», по
специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Научные исследования по разработке новых материалов для вторичных источников тока являются актуальными и практически значимыми. Одним из перспективных коммерчески доступных источников энергии являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) благодаря их высоким величинам удельной энергии (240-270 Вт·ч/кг) и мощности (200-500 Вт/кг), длительному сроку службы и стабильности при циклировании. В то же время, ряд критически важных промышленных, транспортных, медицинских, телекоммуникационных, информационных и инженерно - технических приложений требует достижения еще более высоких характеристик. Возможности их существенного улучшения, а также снижения стоимости ЛИА сегодня связывают с разработкой новых электродных материалов, а также использованием новых поколений материалов на основе твердых электролитов, позволяющими добиться существенного выигрыша в удельной энергии, мощности и безопасности устройств.

Фазы семейства $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON обладают высокой ионной проводимостью (до 10^{-3} См/см для монокристаллов) при комнатной температуре, низкой стоимостью ввиду отсутствия редких и рассеянных элементов в составе, химической стабильностью на воздухе, широким окном рабочих потенциалов (2,8-4,8 В отн. Li^+/Li), высокой механической прочностью (модуль упругости до 150 ГПа), отсутствием токсичности, высокой термостабильностью вплоть до $\sim 1300^\circ\text{C}$. Способы получения твердых электролитов на основе LATP основаны на методах химии твердого тела, кристаллизации стекол, «мягкой химии» и химической гомогенизации. Керамические образцы обладают более низкой проводимостью по ионам лития в сравнении с монокристаллами за счет негативного вклада границ зерен и наличия дефектов типа трещин и пор. Более того, некоторые типы дефектов в керамическом электролите являются источниками механических микронапряжений, что может приводить к формированию литиевых протрузий в процессе электрохимического циклирования аккумулятора и риску короткого замыкания из-за механического разрушения электролита.

Актуальность работы связана с разработкой новых поколений материалов для литий - ионных аккумуляторов с твердофазными электролитами, отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками и безопасностью. Целесообразность разработки таких материалов подтверждается указом Президента об учреждении Государственной программы Российской Федерации «Развитие энергетики» и соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации: Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

В рамках диссертационной работе Сюй Сеюйя синтезированы образцы Li-

позволяет собирать действующие прототипы твердотельных источников тока с улучшенными удельными характеристиками за счет снижения толщины твердого электролита.

6. Показано, что твердые электролиты как с бимодальным распределением частиц, так и керамика, полученная с использованием стеклообразных компонентов, демонстрируют высокую стабильность при электрохимическом циклировании симметричных ячеек $\text{Li} \parallel \text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3 \parallel \text{Li}$. Величина перенапряжения коррелирует с ионной проводимостью и относительной плотностью и составляет 121 мВ для электролита с бимодальным распределением частиц, а для керамики с использованием прекурсора на основе стеклообразных компонентов до 100 мВ, соответственно. Прототип аккумулятора с анодом на основе Li и катодом NCM111 с использованием разработанного электролита состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ продемонстрировал высокие эксплуатационные характеристики: высокую циклическую стабильность в ходе 100 циклов с сохранением удельной емкости на уровне 79,1% (100,3 мА·ч/г) при скорости разряда/заряда 0,1 мА/см² в диапазоне напряжений 3,0-4,2 В.

Диссертационная работа Сюй Сеюйя написана хорошим научным языком, характеризуется последовательностью, полнотой и ясностью изложения и представляет собой законченное, глубокое исследование. В качестве замечаний к данной диссертации отмечу следующие:

1. В работе Сюй Сеюя представлены многочисленные результаты численного моделирования. Повлияли ли результаты моделирования на постановку задач последующей экспериментальной работы?
2. В работе сделан акцент на том, что относительная плотность твердого электролита должна быть максимально высокой, но наличие пор в твердом материале может помочь снизить концентрацию механических напряжений в материале и остановить распространение трещин. Как наличие пор в таком контексте повлияет на результаты электрохимического тестирования? Было ли это исследовано экспериментально или методом численного моделирования?
3. Может ли установленная автором математическая модель быть применена к другим сценариям применения, таким как процесс усталостного разрушения керамических материалов при динамических нагрузках или растрескивание и разрушение керамических материалов, вызванное коррозией по границам зерен?

Указанные недостатки не являются принципиальными и не затрагивают сути и основных выводов работы. По материалам диссертации опубликовано 5 научных работ автора. Результаты работы были представлены на 4 международных и всероссийских конференциях. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. В целом диссертационная работа Сюй Сеюйя, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским

большого количества пор меньшего диаметра ускоряет процесс разрушения электролита в процессе роста литиевых протрузий. Выявлено, что высокие величины энергии зернограницного разрушения подавляют распространение литиевых протрузий в твердом электролите, а фактор размера зерен вносит меньший вклад.

2. Разработан оригинальный вариант синтеза с использованием полимеризованных матриц частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON. Установлено, что концентрация реагентов, а также температура процесса являются основными факторами, позволяющими добиться контролируемого среднего размера частиц в диапазоне от 25 до 600 нм. Твердофазный метод позволяет получить частицы $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с заданным средним размером в диапазоне от 300 до 2400 нм. Определены оптимальные условия спекания полученных порошков, включающие спекание при 800 и 900°C в течение 6ч, соответственно.
3. Продемонстрировано, что переход от одномодального распределения частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ к бимодальному в порошкообразном предшественнике с 10 масс. % нано (~ 60 нм)- и 90 масс.% субмикронных частиц (~ 600 нм) позволяет получить керамический твердый электролит с улучшенными значениями относительной плотности $96 \pm 1\%$, ионной проводимости $(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 119 ± 9 ГПа по сравнению со значениями относительной плотности $94 \pm 1\%$, ионной проводимости $(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 114 ± 9 ГПа керамики из порошкового прекурсора без добавок наночастиц.
4. Предложен метод получения керамического твердого электролита, использующий композиты на основе кристаллической и стеклообразной фаз состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Указанный подход позволяет избежать процесса аномального роста зерен в процессе спекания и улучшить функциональные свойства твердого электролита, в том числе повысить ионную проводимость до $(7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительную плотность до $95,1 \pm 0,3\%$ и модуль упругости до 120 ± 8 ГПа. Оптимальное массовое соотношение кристаллической и стеклообразной фаз составляет 95%:5%. На основании данных дилатометрии разработан двухступенчатый режим спекания (570°C, 6ч; 900°C, 6ч) композитов на основе $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, который позволяет достичь максимальных значений проводимости $(8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительной плотности $96,3 \pm 0,2\%$ и модуля упругости 125 ± 5 ГПа.
5. Разработан подход к формованию синтезированных порошков в виде тонких мембран толщиной от 60 до 250 мкм. Подход основан на тонкопленочном литье фотоотверждаемой многокомпонентной полимерной смеси, содержащей целевой порошкообразный предшественник состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с последующей 2х ступенчатой термической обработкой для удаления полимерных компонент и консолидации керамики. Предлагаемая концепция

проводящего керамического электролита состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, исследованы их структура и свойства. Кандидатская диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа представлена на 234 страницах, содержит 148 рисунка, 24 таблиц и 210 ссылок на литературные источники.

Автором собран большой литературный материал по рассматриваемой теме и представлен его систематический анализ. Результаты выполнения работы имеют большое практическое значение для разработки и внедрения оригинальных подходов по получению высокоэффективных литий-проводящих электролитов для вторичных источников тока. В частности, продемонстрировано, что переход к бимодальному распределению в ансамбле ~ 600 нм субмикронных частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с фракцией 10 масс.% наночастиц (~ 60 нм) позволяет получить керамический твердый электролит с улучшенными значениями относительной плотности $96 \pm 1\%$, ионной проводимости $(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 119 ± 9 ГПа. Предложен метод получения керамического твердого электролита, использующий многокомпонентные предшественники на основе кристаллической и стеклообразной фаз состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Используемый подход позволяет избежать процесса аномального роста зерен в процессе спекания и как следствие, улучшить функциональные свойства твердого электролита, в том числе, повысить ионную проводимость до $(7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительную плотность до $95,1 \pm 0,3\%$ и модуль упругости до 120 ± 8 ГПа. В ходе исследования было установлено оптимальное массовое соотношение кристаллической и стеклообразной фаз как 95:5. На основании данных дилатометрии был разработан двухступенчатый режим спекания (570°C , 6ч; 900°C , 6ч) композитов на основе $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, который позволяет достичь максимальных значений проводимости $(8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительной плотности $96,3 \pm 0,2\%$ и модуля упругости 125 ± 5 ГПа. Разработаны подходы к формированию синтезированных порошков в виде мембраны толщиной вплоть до 60 мкм, что позволило собрать действующие прототипы твердотельных источников тока с высокими эксплуатационными характеристиками.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечена за счет применения комплексного подхода с использованием взаимодополняющих физико-химических методов, воспроизводимостью полученных результатов, а также их согласованием с литературными данными. Для определения фазового состава и кристаллической структуры был использован рентгенофазовый анализ (РФА), морфологии - растровая электронная микроскопия (РЭМ), механических свойств - наноиндентирование и транспортных характеристик - спектроскопия импеданса синтезированных материалов.

Основные результаты, полученные в диссертации Сюй Сеюйя, являются оригинальными и состоят в следующем:

1. Установлено в ходе моделирования методом фазового поля и визуализации процессов формирования литиевых протрузий в твердом электролите, что при общей фиксированной пористости наличие

государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» (Химические науки), а именно следующим ее направлениям: 1) разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2) установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 3) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сую Сеюй заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий лабораторией цифрового материаловедения
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Сорокин Павел Борисович _____, 2024 г.

Контактные данные:

рабочий телефон: 8-495-638-45-60; E-mail: pbsorokin@misis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы: 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ МИСИ _____ И.М. Исаев

