

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

Диссертационная работа Сюй Сеюйя посвящена вопросам синтеза различными химическими методами высокодисперсных порошковых предшественников состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, а также изучению влияния химической предыстории получения предшественников на процессы спекания и структуру твердых электролитов, проведению электрохимического тестирования и изучению прочих функциональных и конструкционных свойств таких керамических материалов. Кроме того, существенная часть работы посвящена численному моделированию методом фазового поля процесса зарождения и роста дендритных структур металлического лития при заряде аккумулятора. Выбранное направление работы без сомнения является крайне актуальным, востребованным и возможно одним из самых конкурентных в современной общемировой науке и инженерии.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке новых эффективных подходов по получению керамических электролитов на основе фазы состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с заданными функциональными характеристиками для полностью твердофазных вторичных источников тока. Отмечу, что выбранная цель работы является весьма трудоемкой, потребовавшей от соискателя проведения обширных исследований. Особое внимание в работе уделено сопоставлению получаемых результатов с текущим мировым уровнем. Титанофосфат лития-алюминия является перспективным электротехническим материалом в силу своей высокой (электро)химической и термической стабильности, приемлемыми механическими характеристиками, низкой токсичностью, относительной дешевизне и доступностью исходного сырья. В работе изучается преимущественно состав $x=0,3$ ввиду его высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре.

Высокая практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов автора диссертации для разработки и производства высокоэффективных литий-проводящих твердых электролитов для вторичных источников тока. В частности, ясно продемонстрировано, что совокупность методических разработок автора и его коллег позволяет получить керамический твердый электролит состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ с высокой относительной плотностью до 96%, выдающейся ионной проводимостью до $\sim 8 \times 10^{-4}$ См/см, модулем упругости до 125 ГПа и высокой твердости. Отдельно стоит выделить, что в работе разработан метод пленочного литья позволяющий получить после термической обработки тонкую керамическую мембрану толщиной до 60 мкм. Кроме того, обладает новизной и оригинальностью предложение соискателя использовать аморфной (стеклообразной) фазы LATP в качестве спекающей добавки для получения керамики высокой плотности.

Высокая достоверность результатов и сделанных выводов не вызывает сомнения. Достоверность полученных экспериментальных и теоретических результатов обеспечена за счет применения современных и адекватных инструментальных и физико-химических методов, таких как термический анализ, высокотемпературная дилатометрия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, наноиндентирование, методы электрохимического тестирования, корректным и строгим использованием методов численного моделирования, критическим анализом полученных результатов и пр.

На мой взгляд, все основные научные результаты диссертации в полной мере изложены в 5 опубликованных научных статьях в ведущих международных рецензируемых журналах. Результаты работы были также представлены на 4 профильных научных конференциях (временной охват 2022-2023 гг.).

Кандидатская диссертация состоит из краткого введения, обширного и критического литературного обзора, подробной и детальной экспериментальной части, непосредственно результатов работы и их глубокого обсуждения (дискуссии), выводов, библиографии, благодарностей и пяти приложений. Работа изложена одним томом объемом 234 страниц, содержит 148 рисунка, 24 таблиц и 210 ссылок на литературные источники.

Диссертационная работа и автореферат Сюй Сеюйя написаны грамотным и ясным научным языком, практически не содержат опечаток, изложение материала в целом плотное и лапидарное. Иллюстрационный материал тщательно проработан и весьма нагляден. Автореферат соискателя в полной мере отражает содержание диссертации.

Основные научные положения (выводы), сделанные в диссертации Сюй Сеюйя и выносимые на защиту, являются оригинальными, имеют явную новизну, обоснованность и заключаются 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 большого количества пор меньшего диаметра ускоряет процесс разрушения электролита в процессе роста литиевых протрузий. Выявлено, что высокие величины энергии зернограничного 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 $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ со средним размером в диапазоне от 300 до 2400 нм. Определены оптимальные условия спекания полученных порошков, при 800 и 900 °C в течение 6 ч, 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 $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. 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 95%:5%. На основании дилатометрии разработан двухступенчатый режим спекания (570°C , 6ч; 900°C , 6 ч) композитов, 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 позволяет собирать прототипы твердотельных источников с улучшенными характеристиками за счет снижения толщины 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 $\text{Li}||\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3||\text{Li}$. 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.

В качестве замечаний к данной работе можно отметить следующие:

1. В экспериментальной части состав и метод приготовления высоконаполненных (до 50 об.%) фотоотверждаемых паст для приготовления литьем тонких пленок описан самими общими словами, очень кратко, без описания ключевых подробностей.
2. В работе в нескольких местах отмечается проблема «летучести» лития в ходе термообработки его соединений при температурах более 1000 °C и особенно в ходе длительных выдержек и связанная с этим проблема образования вредных примесных фаз. В тоже самое время для синтеза стеклофазы LATP при 1450 °C предлагается использование стехиометрических навесок исходных прекурсоров: Li_2CO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Не наблюдал ли автор в этом случае потерь лития (или это не важно)? В целом сложный оксид состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ является фазой переменного состава по литию?
3. Правильно ли понял оппонент, что твёрдость LATP померенная по методу наноиндентирования и составившая $4,6 \pm 1,6$ ГПа относится только к тонким пленкам? Изучалась ли твердость объемной (bulk) керамики LATP иными «классическими» методами? В ряде источников, например, в работе *J. Electrochem. Soc.* 165, A1269 (2018) для плотной керамики указано, близкое значение микротвёрдости по методу Виккерса при нагрузке 9.8 N. А в работе *Russ J. Electrochem.*, 57, 953 (2021) нанотвёрдость составила 4.5-5.8 ГПа для керамики более низкой плотности. Вероятно, стоило бы сравнить полученное значение с этими или иными родственными работами.
4. Однако из проблем в электротехнике это химическая и термическая совместимость различных функциональных и конструкционных материалов для производства аккумуляторов. Изучались ли эти аспекты в работе? Какие ограничения накладывает сама природа LATP и высокая анизотропия его термического расширения?
5. В работе были использованы тонкие пленки платины на поверхности LATP для избежания контакта с металлическим литием. Чем обусловлен выбор платины в качестве слоя на границе LATP/Li?
6. В работе определена ионная проводимость всех образцов керамических электролитов, при этом нет информации об оценке электронной проводимости образцов LATP. В тоже время для синтеза наночастиц LATP был использован растворный метод в полимеризованной матрице. Не наблюдал ли автор влияния остаточного углерода на поверхности наночастиц и его вклада в электронную проводимость и как следствие, на результаты электрохимического тестирования ячеек?

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают сути и основных выводов работы, и не снижают общую положительную оценку от рецензируемой работы.

Диссертация «Li-проводящий керамический электролит со структурой NASICON для твердотельных аккумуляторов» полностью отвечает требованиям, установленным Московским 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 Суюй Сеюй заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Курчатовского комплекса химических исследований
(ИРЕА) Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Соколов Петр Сергеевич _____



03.05.2024 г.

REVIEW of official opponent
for the dissertation for the Doctor of Philosophy (Ph.D) in Chemical Sciences of
Xu Xieyu on the topic: «Li-conductive ceramic electrolyte with NASICON
structure for solid-state batteries», by specialty 1.4.15. Solid State Chemistry

Ph.D. thesis of Xu Xieyu is devoted to the problem of synthesis of fine powdered precursors for $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ by novel chemical methods, and also analysis of the influence of the background of obtained precursors on the sintering processes and the microstructure of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte samples, to issues of electrochemical testing and to the study of other functional and structural properties of such ceramic materials. Besides, a significant part of the work involves the development of numerical simulations by the phase field method to study the propagation process of dendritic structures of metallic lithium during battery charging. Without a doubt, the chosen direction of work is extremely relevant, high-demand and perhaps one of the most competitive fields in modern global science and engineering.

The goal of the work is the development of efficient approaches for obtaining ceramic solid-state electrolytes based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phase composition with specified functional characteristics for solid-state secondary power supplies. I would like to note that the chosen goal of the work is a very labor-intensive and required the applicant to conduct extensive research. Special attention is given to comparing the results of the work with the current world level. Lithium Aluminum Titanium Phosphate (LATP) is a promising electrical material due to its high (electro)chemical and thermal stability, acceptable mechanical characteristics, low toxicity, relative cheapness and availability of initial (raw) substance. The work mainly studies the composition $x = 0.3$ due to its high ionic conductivity even at a room temperature.

The high practical significance of this work lies in the possibility of applying the results obtained by the author of this Ph.D. thesis to the development and production of highly effective lithium-conductive solid electrolytes for secondary power supplies. In particular, it has been clearly demonstrated that the combination of methodological developments by the author and his colleagues make it possible to obtain a ceramic solid electrolyte of composition $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ with a high relative density of up to 96%, outstanding-high ionic conductivity of up to $\sim 8 \times 10^{-4}$ S/cm, elastic modulus of up to 125 GPa and a high hardness. One of the highlights is developed of a tape-casting method that makes it possible to produce a thin ceramic film of up to 60 microns in thickness after heat treatment. In addition, the applicant's proposal to use the amorphous glass phase of LATP as a sintering additive to produce high-density ceramics is novel and original.

The high reliability of the results and conclusions drawn is beyond doubt. The reliability of the experimental and theoretical results is ensured by the use of modern and appropriate instrumental and physicochemical methods, such as thermal analysis, high-temperature dilatometry, electron microscopy, X-ray phase analysis, Raman

spectroscopy, nanoindentation, electrochemical testing, correct and rigorous use of numerical simulation, critical analysis of the results obtained, *etc.*

In my opinion, the main scientific results of the thesis are fully presented in 5 published scientific articles in international peer-reviewed journals. The results of the research were also shown at 4 specialized scientific conferences in 2022-2023.

The thesis consists of a brief introduction, an extensive and critical literature review, a detailed experimental part, the results and discussion, conclusions, references, acknowledgments and five chapters of Supporting information. The work is presented in a single volume of 234 pages and includes 148 figures, 24 tables, and 210 references.

Xu Xieyu's thesis are written in good scientific language, contain virtually no typos, the presentation of the material is generally dense and lapidary. The illustrative material has been carefully designed and is very clear. The content of the abstract fully corresponds to the thesis.

The main scientific conclusions presented in Xu Xieyu's thesis, which were submitted for defense, are original, have clear novelty. They are as follows:

1. It was established during modeling by the phase field method and visualization of the processes of lithium protrusions formation in the solid-state electrolyte that, with an overall fixed porosity, the presence of a large number of smaller diameter pores accelerates the process of electrolyte destruction during the growth of lithium protrusions. It was revealed that high values of grain boundary destruction energy suppress the propagation of lithium protrusions in the solid-state electrolyte, while the grain size factor makes a smaller contribution.
2. An original version method for the synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ particles with the NASICON structure using polymerized matrices has been developed. It has been established that the concentration of reagents, as well as the process temperature are the main factors allowing to achieve a controlled average particle size in the range from 25 to 600 nm. The solid-state method makes it possible to obtain $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ particles with a controlled average size in the range from 300 to 2400 nm. The optimal sintering conditions for the resulting powders were determined, including sintering at 800 °C and 900 °C for 6 hours.
3. It has been demonstrated that the transition from a unimodal distribution of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ particles to a bimodal distribution with 10 wt.% nano (~ 60 nm) and 90 wt.% submicron particles (~ 600 nm) makes it possible to obtain a ceramic solid state electrolyte with improved values of relative density of 96 ± 1 %, ionic conductivity of $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ S/cm and elastic modulus of 119 ± 9 GPa compared to the values of relative density of 94 ± 1 %, ionic conductivity of $(4.8 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ S/cm and elastic modulus of 114 ± 9 GPa of ceramics made from the powder precursor without added nanoparticles.
4. A method for the producing of ceramic solid-state electrolyte using composites

based on crystalline and glassy phases of the $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ has been proposed. This approach makes it possible to avoid the process of abnormal grain growth during sintering and improve the functional properties of the solid-state electrolyte including increasing ionic conductivity up to $(7.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ S/cm, relative density up to 95.1 ± 0.3 % and elastic modulus up to 120 ± 8 GPa. The optimal mass ratio of the crystalline and glassy phases was established as 95 %:5 %. Based on the dilatometry data, a 2 steps sintering mode (570°C, 6 h; 900°C, 6 h) of composites based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ has been developed, which allows to achieve maximum ionic conductivity values of $(8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ S/cm, relative density of 96.3 ± 0.2 % and elastic modulus of 125 ± 5 GPa.

5. An approach has been developed to forming synthesized powders in the form of thin membranes with the thickness from 60 to 250 μm . The approach is based on thin film tape casting of a photocurable multicomponent polymer mixture containing the target powder precursor of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ followed by $2 \times$ stage heat treatment to remove polymer components and consolidate the ceramics. The proposed concept allows to assemble working prototypes of solid-state power supplies with improved specific characteristics by reducing the thickness of the solid-state electrolyte.
6. It has been shown that solid state electrolytes with both a bimodal particle distribution and ceramics obtained using glassy components demonstrate a high stability during electrochemical cycling of $\text{Li}||\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3||\text{Li}$ symmetric cells. The magnitude of the over voltage correlates with the ionic conductivity and relative density and is 121 mV for the solid-state electrolyte with bimodal particle distribution, and down to 100 mV for the ceramics based on glassy components, respectively. The prototype battery with Li metal anode and NCM111 cathode using the developed $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid state electrolyte demonstrated high performance characteristics: high cyclic stability over 100 cycles while maintaining a specific capacity of 79.1 % (100.3 mAh/g) at the discharge/charge rate of 0.1 mA/cm² in the voltage range of 3.0 - 4.2 V.

As comments to this work, I note the following:

1. In the experimental section, the composition and preparation method of highly loaded (up to 50 vol.%) photocurable paste(s) for the preparation of thin films by tape-casting are described briefly, without describing of key details.
2. In several places in the work, author notes the problem of «evaporation of lithium» during heat treatment of its compounds at temperatures above 1000 °C and the associated problem of the formation of harmful impurity phases. At the same time, for the synthesis of LATP glass phase at 1450 °C, stoichiometric amount of the initial precursors Li_2CO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ are proposed to be used. Has the author observed lithium losses in this process (or is this not significant)? In general, is the complex oxide with the composition $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ a phase with a variable lithium content?
3. Did the opponent understand correctly that the LATP hardness measured using the nanoindentation method and amounting to 4.6 ± 1.6 GPa applies only to thin ceramic films? Have other «classical» methods been used to study the hardness of bulk LATP ceramics? *In several sources, for instance, in J. Electrochem. Soc. 165, A1269 (2018) for dense ceramics, a similar value of microhardness is indicated according to the Vickers method at a load of 9.8 N. In the ref. Russ J. Electrochem. 57, 953 (2021) nanohardness was 4.5-5.8 GPa for LATP ceramics of lower density.* It would be beneficial to compare the author's results with those or other related refs.
4. However, one of the challenges in electrical engineering is ensuring the chemical and thermal compatibility of different functional and structural materials for the production of batteries. Were these aspects explored in the work? What limitations are imposed by the nature of LATP and the high anisotropy of its thermal expansion?
5. In the work, thin layer of platinum was deposited on the table of LATP to avoid contact with lithium metal. What is the reason for choosing platinum as a layer at the LATP/Li interface?
6. The work determined the ionic conductivity of all ceramic electrolyte samples, but there is no information according the electronic conductivity of LATP samples. At the same time, a polymerized matrices method was used to synthesize LATP nanoparticles. Did the author observe the influence of residual carbon on the surface of nanoparticles and its contribution to electronic conductivity and, as a consequence, to the results of electrochemical testing of cells?

These comments are not fundamental and do not affect the essence or main conclusions of the work. They also do not reduce the overall positive evaluation of the reviewed work.

Ph.D. thesis entitled «Li-conductive ceramic electrolyte with NASICON structure for solid-state batteries» fully meets the requirements established by the M.V. Lomonosov Moscow State University for this kind of works. The content of the dissertation corresponds to specialty 1.4.15. Solid State Chemistry (Chemical Sciences), namely the following directions: 1) development and creation of methods for the synthesis of solid-phase compounds and materials; 2) establishment of «composition-structure-property» correlation for solid-phase compounds and materials; 3) study of the influence of synthesis conditions, chemical and phase composition, as well as temperature, pressure, irradiation and other external influences on the chemical and chemical-physical micro- and macroscopic properties of solid-phase compounds and materials, as well as the criteria defined in paragraphs. 2.1-2.5 Regulations on the awarding of academic degrees at the M.V. Lomonosov Moscow State University, and also drawn up in accordance with the requirements of the Regulations on the Council for the Defense of Dissertations for the Doctor of Philosophy (Ph.D) in Chemical Sciences, M.V. Lomonosov Moscow State University.

Thus, applicant Xu Xieyu deserves to be awarded the academic degree of Doctor of Philosophy (Ph.D) in Chemical Sciences in specialty 1.4.15. Solid State Chemistry.

Official opponent,

Doctor of Philosophy (Ph.D) in Chemical Sciences,

senior researcher of Kurchatov Chemical Research Complex (IREA) National Research Centre «Kurchatov institute».

Sokolov Petr Sergeevich



03 May 2024