

## **Заключение диссертационного совета МГУ.014.8**

### **по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «17» мая 2024 г. № 155

О присуждении Сюй Сеюю, гражданину Китайской народной республики, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Li-проводящий керамический электролит со структурой NASICON для твердотельных аккумуляторов» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «01» марта 2024 г., протокол № 150.

Соискатель Сюй Сеюй, 1992 года рождения, окончил бакалавриат факультета наук о материалах Хэнаньского университета науки и технологий. В 2017 году поступил в магистратуру на химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. В 2019 году, по окончании обучения на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, он поступил в очную аспирантуру факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Соискатель в настоящий момент не работает.

Диссертационная работа Сюй Сеюйя выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

**Гудилин Евгений Алексеевич** – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультет наук о материалах, заведующий кафедрой наноматериалов.

**Капитанова Олеся Олеговна** – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

**Альмяшева Оксана Владимировна** – доктор химических наук, доцент, профессор РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», заведующая кафедрой физической химии,

**Сорокин Павел Борисович** – доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», заведующий лабораторией цифрового материаловедения,

**Соколов Петр Сергеевич** – кандидат химических наук, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ "Курчатовский институт", старший научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 5 статей, все 5 по теме диссертации, все 5 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. **Xu, X.**, Kirianova, A. V., Evdokimov, P. V., Liu, Y., Jiao, X., Volkov, V. S., Goodilin, E. A., Veselova, I. A., Putlayev, V. I., Kapitanova, O. O.  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ceramic electrolyte fabricated from bimodal powder precursor // Journal of the European Ceramic Society. 2023. 43(14). p.6170-6179. Импакт-фактор – 6.364(WoS), доля участия – 60% (0,6 п.л.).
2. **Xu, X.**, Jiao, X., Kapitanova, O. O., Wang, J., Volkov, V. S., Liu, Y., Xiong,

- S. Diffusion limited current density: a watershed in electrodeposition of lithium metal anode // *Advanced Energy Materials*. 2022. 12(19). Импакт-фактор – 29.368(WoS), доля участия – 60% (0,6 п.л.).
3. **Xu, X.**, Evdokimov, P. V., Volkov, V. S., Xiong, S., Jiao, X., Kapitanova, O. O., Liu, Y. Internal failure coupled with interfacial disintegration of solid-state electrolyte induced by the electrodeposition of lithium metal under defected interface // *Energy Storage Materials*. 2022. 57. p.421-428. Импакт-фактор – 20.831(WoS), доля участия – 60% (0,5 п.л.).
  4. Liu, Y., **Xu, X.**, Kapitanova, O. O., Evdokimov, P. V., Song, Z., Matic, A., Xiong, S. Electro – chemo - mechanical modeling of artificial solid electrolyte interphase to enable uniform electrodeposition of lithium metal anodes // *Advanced Energy Materials*. 2022. 12(9). Импакт-фактор – 29.368(WoS), доля участия – 30% (0,5 п.л.).
  5. Jiang, H., **Xu, X.**, Guo, Q., Wang, H., Zheng, J., Zhu, Y., Jiang, H., Kapitanova, O. O., Volkov, V. S., Wang, J., Chen, Y., Wang, Y., Han, Y., Zheng, C., Xie, K., Xiong, S., Liu, Y., Jiao, X. Electro-chemo-mechanical design of polymer matrix in composited  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode endows solid-state batteries with superior performance // *Journal of Energy Chemistry*. 2023. 78. p.277-282. Импакт-фактор – 13.100(WoS), доля участия – 30% (0,3 п.л.).

На автореферат диссертации поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твёрдого тела, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах. Альмяшева Оксана Владимировна является ведущим специалистом в области синтеза и исследования наноструктур. Сорокин Павел Борисович обладает высокой компетенцией в области математического моделирования и его применения в науках о материалах. Соколов Петр Сергеевич является специалистом в области керамических материалов на основе диоксида

циркония и его модификаций. Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к тематике рассмотренной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержатся следующие выводы на основании выполненных автором исследований:

1. В ходе моделирования методом фазового поля и визуализации процессов формирования литиевых протрузий в твердом электролите установлено, 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 метод синтеза частиц  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON с использованием полимеризованных матриц. Установлено, что концентрация реагентов, а также температура процесса являются основными факторами, позволяющими добиться контролируемого среднего размера частиц в диапазоне от 25 до 600 нм. В сравнении 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 0,3 до 2,4 мкм. Определены оптимальные условия спекания, включающие спекание при 800 и 900°C в течение 6ч для нано- и субмикронных порошков, 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  $119 \pm 9$  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  $114 \pm 9$  ГПа керамики из порошкового прекурсора без добавок наночастиц.

4. Предложен метод спекания 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  $120 \pm 8$  ГПа. Оптимальное массовое соотношение кристаллической и стеклообразной фаз составляет 95:5. На основании данных дилатометрии разработан двухступенчатый режим спекания ( $570^\circ\text{C}$ , 6ч;  $900^\circ\text{C}$ , 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  $125 \pm 5$  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 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  $\text{Li}||$

$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3 \parallel \text{Li}$ . 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/см<sup>2</sup> в диапазоне напряжений 3,0-4,2 В.

**Практическая значимость.** Результаты работы могут быть использованы для разработки способов получения высокоэффективных литий-проводящих электролитов для вторичных источников тока. Представленные подходы к производству керамических электролитов имеют важное значение и перспективы для использования в электротранспорте, авиакосмической отрасли и т.п. В связи с этим результаты работы могут быть востребованы в российских компаниях «ГАЗ», «Роскосмос», «Норникель», «Росатом», а также в зарубежных профильных компаниях.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Научные положения, выносимые на защиту**, базируются на новых научных результатах:

1. Визуализация начальных стадий и процессов в динамике формирования литиевых протрузий в твердом электролите в зависимости от размера зерен, их механических свойств и морфологии пор позволяет прогнозировать оптимальные свойства керамики и уменьшать негативных последствия роста дендритных структур металлического лития.

2. Использование полимеризованных матриц позволяет получать частицы фазы  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON с контролируемым средним размером зерен в диапазоне 25-600 нм.

3. Выбор оптимальных условий спекания фаз  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

минимизирует вклад аномального роста зерен, приводит к эффективному уплотнению при термической обработке вплоть до величин относительной плотности керамики выше 96% и модулем упругости выше 125 ГПа.

4. Использование порошкообразных предшественников с бимодальным распределением частиц по размеру, а также аморфных (стеклообразных) компонентов позволяет улучшить функциональные свойства керамики на основе  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

5. Установление взаимосвязи между важнейшими параметрами получения керамики и целевыми электрохимическими свойствами образцов позволяет разработать прототипы литий – ионных вторичных источников тока с улучшенными характеристиками.

На заседании 17 мая 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Сюй Сеюю ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 22, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета МГУ.014.8  
д.х.н., проф., член-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8,  
к.х.н.

Еремина Е.А.