

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

Развитие целого ряда отраслей промышленности невозможно без развития систем получения, хранения и транспортировки энергии. В связи с чем исследования, направленные на разработку новых материалов для этих целей и/или методов получения подобных материалов, представляются весьма актуальными и значимыми, а широкие перспективы быстрого прикладного использования делают подобные работы крайне востребованными. Не стала исключением в этом плане и представленная работа, посвященная созданию новых поколений материалов для литий-ионных аккумуляторов с твердофазными электролитами на основе фазы семейства $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками и безопасностью. Выбранные автором материалы обладают целым набором характеристик, делающих их перспективными в плане прикладного использования. К таким характеристикам можно отнести, например, такие как высокая ионная проводимость при комнатной температуре, химическая стабильность на воздухе, широкое окно рабочих потенциалов, высокая механическая прочность, отсутствие токсичности, высокая термостабильность. Немаловажным фактором является и их относительно низкая стоимость.

Однако активное использование рассматриваемых в работе материалов может быть ограничено, в связи с тем, что по сравнению с монокристаллическими образцами керамические обладают более низкими характеристиками. Прежде всего из-за наличия негативного вклада границ зерен и разного рода дефектов структуры заметно уменьшаются значения проводимости по ионам лития. В связи с этим работа Сюй Сеюйя, посвящённая разработке эффективных подходов к получению керамических

электролитов на основе фазы состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с заданными функциональными характеристиками для твердофазных вторичных источников тока представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. А разработанные методики могут быть распространены и на некоторые другие керамические материалы.

Всё вышеперечисленное делает представленное исследование Сюй Сеюйя актуальным и важным как в плане развития фундаментальных аспектов химии твёрдого тела и материаловедения, так и с точки зрения открытия новых перспектив в решении целого спектра прикладных задач, связанных с разработкой новых технологий химических источников тока.

Научная новизна представленной работы определяется тем, что автором впервые на основании анализа визуализации начальных стадий и процессов формирования литиевых протрузий в твёрдом электролите в зависимости от размера зёрен, их механических свойств и морфологии пор, проведенной с использованием метода фазового поля, удалось спрогнозировать оптимальные свойства керамики для уменьшения негативных последствий роста дендритных структур металлического лития; предложена методика получения $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ со структурой NASICON, базирующаяся на использовании полимеризованных матриц, а также проведена оптимизация условий синтеза, что позволило получать частицы с заданным средним размером в широком диапазоне значений – от 25 до 600 нм; впервые определены условия спекания $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, позволяющие минимизировать вклад аномального роста зёрен и достичь эффективного уплотнения в процессе термической обработки; предложен подход к улучшению комплекса функциональных свойств керамики на основе фаз состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ за счёт использования предкерамических порошков с бимодальным распределением частиц по размеру, а также аморфных (стеклообразных) порошковых материалов; установлена взаимосвязь между рядом параметров получения керамики и электрохимическими характеристиками образцов, что позволит получить прототипы литий-ионных вторичных источников тока с улучшенными характеристиками.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (6 глав), заключения, выводов, списка литературы (210 ссылок на литературные источники) и 6 приложений. Работа представлена на 234 страницах, содержит 148 рисунков и 24 таблицы. Во введении автором обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель, задачи работы, сформулированы её научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора в довольно обширное исследование, включающее в себя как теоретическую составляющую, так и объёмный эксперимент.

Обращает на себя внимание обзор литературы, сделанный автором и состоящим из трех основных частей. Автор затронул как исторические аспекты развития литий-ионных аккумуляторов, так и результаты основных современных направлений исследований в рассматриваемой предметной области, детально проанализированы различные подходы к синтезу керамических материалов в контексте твердотельных электролитов со структурой NASICON и возможные пути их оптимизации. Тщательный обзор и анализа результатов современных исследований позволил автору сформулировать цель и основные задачи исследований.

В главе посвященной экспериментальной части работы автором описаны методики синтеза предкерамических порошков и керамических материалов, а также методы и методики их характеристики и анализа функциональных свойств.

В шести главах раздела «Результаты и обсуждение» рассмотрены результаты численного моделирования и очень объемного и подробного исследования процессов получения и характеристики прекурсоров для синтеза керамических материалов на основе LATP, подбора эффективных режимов спекания субмикронных частиц и разработки эффективных методик получения высокоплотных керамических материалов состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, получения керамических мембран. Описаны результаты электрохимического тестирования ячеек с использованием в качестве электролита полученных керамических материалов состава LATP.

Научные положения, выносимые автором на защиту, основаны на результатах проведенных исследований, четко сформулированы, охватывают ключевые моменты, отражённые в тексте диссертации и полностью обоснованы.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертации.

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием широкого спектра современных взаимодополняющих методов и методик физико-химического анализа и воспроизводимостью полученных результатов.

Основным подтверждением новизны, достоверности и значимости полученных данных, является их публикация: 5 работ в рецензируемых научных изданиях квартиля Q1 соответствующего профиля, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science, Scopus, и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела. Также работа многократно апробирована на значимых всероссийских и международных научных мероприятиях.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование в области химии твёрдого тела, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора, написана хорошим научным языком. Работа соответствует специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела, а именно следующим её направлениям: – разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; – установление закономерностей «состав–структура–свойство» для твердофазных соединений и материалов; – изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и физико-химические, микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

В качестве вопросов и замечаний по тексту диссертации можно сформулировать следующие:

1. Автор приводит довольно подробную характеристику предкерамических порошков для получения материалов на основе фаз $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Особое внимание уделяется методу с использованием полимерной матрицы,

позволяющему получить частицы с контролируемым размером в широком диапазоне значений (25-600 нм). В том числе автор приводит распределение частиц по размерам, полученное по анализу данных электронной микроскопии и методом динамического светорассеяния. И если средний размер частиц, можно сказать, что совпадает, то характер распределения по размеру отличается значительно. Было бы интересно провести анализ и сравнение распределения кристаллитов по размерам, основываясь на анализе профиля линий рентгеновской дифракции.

2. Для получения высокоплотных керамических материалов на основе LATP в качестве предкерамических порошков было предложено использовать композиции с бимодальными распределением частиц по размерам (60nm/600nm). Из текста осталось непонятным почему автор выбрал в качестве нано-добавки частицы со средним размером 60 нм. Во-первых, используемое бимодальное соотношение не соответствует классическому соотношению для получения плотной керамики, определяющемуся из соотношения средних размеров наиболее крупной фракции размеров пор между этими частицами при их плотнейшей упаковки, которые заполняются более мелкими частицами. Во-вторых, в случае, когда в распоряжении автора работы был широкий по диапазону спектр размеров получаемых частиц, можно было бы использовать смесь порошков с оптимальным для получения плотной керамики трёхмодальным распределением частиц по размерам, в котором присутствовали бы самые мелкодисперсные частицы. А при использовании частиц меньшего размера можно ожидать и более высокой способности к спеканию при более низкой температуре.
3. В ходе диссертационного исследования автором получены тонкие керамические плёнки со структурой NASICON с использованием плёночного литья. К сожалению, в тексте работы не представлены параметры полимерных масс, например, вязкость, соотношение исходных веществ и пр., позволивших получить описанные плёнки, что не даёт возможности оценить оптимальность использованных автором параметров плёночного литья.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сью Сеюй заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Альмяшева Оксана Владимировна

06.05.2024

Контактные данные:

тел.: 7(921)7970040, e-mail: almjasheva@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твёрдого тела

Адрес места работы: 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5 литера Ф

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», Кафедра физической химии

Тел.: 8(812)347-65-97; e-mail: ovalmiasheva@etu.ru

Подпись сотрудника Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) О.В. Альмяшевой удостоверяю:

Начальник ОДС



Т.Л. Русяева

REVIEW

official opponent

for a dissertation for the degree of candidate of chemical sciences

Xu Xieyu

on the topic: **Li-conductive ceramic electrolyte with NASICON structure
for solid-state batteries**

by specialty 1.4.15 – Solid State Chemistry

The development of a number of industries is impossible without the development of systems for obtaining, storing and transporting energy. In this regard, research aimed at developing new materials for these purposes and/or methods for obtaining such materials seems to be very relevant and significant, and the broad prospects for rapid applied use make such work extremely in demand. The presented work, dedicated to the creation of new generations of materials for lithium-ion batteries with solid-phase electrolytes based on the phases of the $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ family with the NASICON structure, characterized by increased performance characteristics and safety, was no exception in this regard. The materials chosen by the author have a whole set of characteristics that make them promising in terms of applied use. Such characteristics include, for example, high ionic conductivity at room temperature, chemical stability in air, a wide operating potential window, high mechanical strength, lack of toxicity, and high thermal stability. An important factor is their relatively low cost.

However, the active use of the materials considered in the work may be limited due to the fact that, compared to single-crystal samples, ceramic ones have lower characteristics. First of all, due to the presence of a negative contribution from grain boundaries and various types of structural defects, the conductivity values for lithium ions noticeably decrease. In this regard, the work of Xu Xieyu, to the development of effective approaches to the production of ceramic electrolytes based on the $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phase with specified functional characteristics for solid-phase secondary current sources is of significant interest from both fundamental and applied points of view. And the developed methods can be extended to some other ceramic materials.

All of the above makes the presented research by Xu Xieyu relevant and important both in terms of the development of fundamental aspects of solid state chemistry and materials science, and from the point of view of opening new prospects in solving a whole

range of applied problems related to the development of new technologies for chemical power sources.

The scientific novelty of the presented work is determined by the fact that the author, for the first time, based on an analysis of the visualization of the initial stages and processes of the formation of lithium protrusions in a solid electrolyte depending on the grain size, their mechanical properties and pore morphology, carried out using the phase field method, was able to predict the optimal properties of ceramics for reducing the negative consequences of the growth of dendritic structures of metal lithium; a method for obtaining $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ with the NASICON structure, based on the use of polymerized matrices, was proposed, and synthesis conditions were optimized, which made it possible to obtain particles with a given average size in a wide range of values - from 25 to 600 nm; For the first time, the sintering conditions of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ were determined, allowing to minimize the contribution of abnormal grain growth and achieve effective compaction during heat treatment; an approach has been proposed to improve the complex of functional properties of ceramics based on phases of the composition $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ through the use of pre-ceramic powders with a bimodal particle size distribution, as well as amorphous (glassy) powder materials; a relationship has been established between a number of ceramic production parameters and the electrochemical characteristics of the samples, which will make it possible to obtain prototypes of lithium-ion secondary current sources with improved characteristics.

In introduction the author substantiates the relevance of the dissertation research topic, formulates the purpose and objectives of the work, formulates its scientific novelty and practical significance, and outlines the author's personal contribution to a fairly extensive study, which includes both a theoretical component and a scale experiment.

Noteworthy is the literature review made by the author and consisting of three main parts. The author touched upon both the historical aspects of the development of lithium-ion batteries and the results of the main modern areas of research in the subject area under consideration; various approaches to the synthesis of ceramic materials in the context of solid-state electrolytes with the NASICON structure and possible ways to optimize them were analyzed in detail. A thorough review and analysis of the results of modern research allowed the author to formulate the purpose and main objectives of the research.

In the chapter devoted to the experimental part of the work, the author describes methods for the synthesis of pre-ceramic powders and ceramic materials, as well as methods and techniques for their characterization and analysis of functional properties.

The six chapters of the “Results and Discussion” section examine the results of numerical modeling and a very voluminous and detailed study of the processes of obtaining and characterizing precursors for the synthesis of ceramic materials based on LATP, the selection of effective sintering modes for submicron particles and the development of effective methods for obtaining high-density ceramic materials of the composition $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, obtaining ceramic membranes. The results of electrochemical testing of cells using the obtained ceramic materials of the LATP composition as an electrolyte are described.

The scientific provisions submitted by the author for defense are based on the results of the research, clearly formulated, cover key points reflected in the text of the dissertation and are fully justified.

The content of the abstract fully corresponds to the dissertation.

The reliability of the presented results is ensured by the use of a wide range of modern complementary methods and techniques of physicochemical analysis and the reproducibility of the results obtained.

The main confirmation of the novelty, reliability and significance of the data obtained is their publication: 5 works in peer-reviewed scientific publications of the Q1 quartile of the relevant profile, indexed in the bibliographic databases Web of Science, Scopus, and recommended for defense in the dissertation council of Moscow State University in the specialty 1.4.15 - Solid State Chemistry. The work has also been tested many times at significant national and international scientific events.

In general, the dissertation work under consideration represents a completed scientific research in the field of solid state chemistry, completed at a high scientific level, confirming the author’s qualifications, and written in good scientific language. The work corresponds to specialty 1.4.15 – Solid State Chemistry, namely its following areas: – development and creation of methods for the synthesis of solid-phase compounds and materials; – establishment of “composition-structure-property” laws for solid-phase compounds and materials; – 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 physicochemical, micro- and macroscopic properties of solid-phase compounds and materials.

The following questions and comments on the text of the dissertation can be formulated:

1. The author provides a fairly detailed characterization of pre-ceramic powders for the production of materials based on the $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phases. Particular attention is paid to the method using a polymer matrix, which makes it possible to obtain particles with controlled sizes over a wide range of values (25-600 nm). In particular, the author provides the particle size distribution obtained from the analysis of electron microscopy data and the method of dynamic light scattering. And if the average particle size can be said to be the same, then the nature of the size distribution differs significantly. It would be interesting to analyze and compare the crystallite size distribution based on the analysis of the X-ray diffraction line profile.
2. To obtain high-density ceramic materials based on LATP, it was proposed to use compositions with a bimodal particle size distribution (60nm/600nm) as pre-ceramic powders. It remains unclear from the text why the author chose particles with an average size of 60 nm as a nano-additive. Firstly, the bimodal ratio used does not correspond to the classical ratio for obtaining dense ceramics, which is determined from the ratio of the average sizes of the largest fraction of pore sizes between these particles when they are densely packed, which are filled with smaller particles. Secondly, in the case where the author of the work had a wide range of particle sizes at his disposal, it would be possible to use a mixture of powders with a trimodal particle size distribution that is optimal for producing dense ceramics, in which the finest particles would be present. And when using smaller particles, you can expect a higher sintering ability at lower temperatures.
3. During the dissertation research, the author obtained thin ceramic films with the NASICON structure using film casting. Unfortunately, the text of the work does not present the parameters of the polymer masses, for example, viscosity, ratio of starting substances, etc., which made it possible to obtain the films described, which does not make it possible to assess the optimality of the film casting parameters used by the author.

These comments do not detract from the significance of the dissertation research. The dissertation meets the requirements established by the M.V.Lomonosov Moscow State University to works of this kind. The content of the dissertation corresponds to specialty 1.4.15 – Solid State Chemistry (in chemical sciences), as well as the criteria defined in paragraphs. 2.1-2.5 Regulations on the awarding of academic degrees at M.V.Lomonosov Moscow State University. Dissertation prepared in accordance with the requirements of the Regulations on the Council for the Defense of Dissertations for the degree of Candidate of Sciences, for the degree of Doctor of Science of M.V.Lomonosov Moscow State University.

Thus, applicant Xu Xieyu deserves to be awarded the academic degree of Candidate of Chemical Sciences in specialty 1.4.15 - Solid State Chemistry.

Official opponent:

Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI""

Almjasheva Oksana Vladimirovna

06.05.2024

Contact details:

tel.: 7(921)7970040, e-mail: almjasheva@mail.ru

Specialty in which the dissertation was defended by an official opponent:

02.00.21 – Solid State Chemistry

Work address: 197022, St. Petersburg, st. Professor Popov, building 5 letter F

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Department of Physical Chemistry

Tel.: 8(812)347-65-97;

e-mail: ovalmiasheva@etu.ru

Signature of an employee of the St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI"

Almyasheva O.V. I certify:

Head of the dissertation councils department



T.L. Rusyaeva