

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 °С 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 °С 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 умеренная 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.