

ОТЗЫВ

официального оппонента Гороховского Александра Владиленовича
на диссертационную работу Рыбакова Кирилла Сергеевича
«Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-
аккумулирующих систем», представленной на соискание учёной степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

По мере того, как глобальный спрос на системы накопления и хранения энергии усиливается, обеспечение стабильности и надежности энергоснабжения становится все более актуальным. Литий-ионные аккумуляторы стали одним из предпочтительных вариантов в подобных системах благодаря высокой плотности энергии, возможности реализации модульности конструкции и высокой эффективности преобразования энергии. Помимо литий-ионных аккумуляторов в зависимости от катионов, перемещающихся между электродами, различают также натрий, магний, кальций, алюминий и цинк-ионные аккумуляторы. Однако на сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными источниками питания в портативных электронных устройствах. Чтобы удовлетворить постоянно растущий спрос на крупномасштабные энергетические приложения, например, гибридные или полностью электрические автомобили, необходимо разработать новые электродные материалы, обладающие более высокой плотностью накопленной энергии и мощностью. Решение данной задачи невозможно без использования теоретических методов, позволяющих предсказывать свойства используемых в конструкции аккумулятора материалов и осуществлять выбор экспериментальных методик подтверждения свойств этих материалов при работе системы. В этой связи, представленная к защите диссертация, посвященная разработке экспериментально обоснованных моделей функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов, является весьма актуальным.

Диссертация изложена на 148 страницах и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (глава 3), выводов и списка литературы. Содержит 50 рисунков и 21 таблицу. Список литературы включает 172 источника.

Во введении диссертационной работы К.С. Рыбакова обоснована актуальность выбранной темы, предполагающей моделирование функционального поведения электродных материалов для ионных аккумуляторов с последующей интерпретацией экспериментальных данных и результатов моделирования. Показано, что полученные результаты позволят оптимизировать процесс разработки новых электродных материалов. Указанная возможность, а также разработанная автором электрохимическая ячейка для проведения электрохимических и

рентгенодифракционных исследований электродных материалов *in situ* или *operando*, с помощью которой проводилось сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования, определяют **практическую значимость** работы. **Цель работы и задачи**, необходимые для её достижения, сформулированы достаточно чётко и логично.

Основное содержание диссертационной работы представлено в трёх главах. **Первая глава** включает в себя анализ литературы, касающейся применения современных вычислительных методов при моделировании функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В данной главе также представлены и проанализированы последние достижения в области разработки электродных материалов на основе ванадата(V) кобальта(II) - лития, с акцентом на такие целевые показатели как структура, методы синтеза и электрохимические свойства этих материалов.

Во **второй главе** представлено подробное описание использованных в исследовании реактивов, материалов, оборудования, приборов и устройств. Также подробно описаны экспериментальные и вычислительные методы, использованные в ходе исследования. Детально изложена процедура синтеза, а также методы анализа и моделирования в значительной степени определяющие **достоверность и воспроизводимость** полученных результатов исследования.

Третья глава разделена на две части: **экспериментальные исследования и теоретическое моделирование**. Первая часть посвящена разработке электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития. Автором предложен и реализован ранее не использованный способ получения LiCoVO_4 , основанный на применении предварительной механической активации смеси исходных веществ в среде органического растворителя, проводимой перед высокотемпературным отжигом. Полученные материалы были подвергнуты всесторонним физико-химическим исследованиям, были определены: элементный и фазовый состав, кристаллическая структура и морфология частиц. Изучены электрохимические свойства этих материалов, максимальная удельная разрядная (катодная) ёмкость которых составила $44 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Исследована фазовая стабильность материала в ходе многократного осуществления цикла заряд-разряд, а также механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции ионов, протекающего при циклировании. Показано, что интеркаляция и деинтеркаляция ионов лития в LiCoVO_4 протекает с образованием ряда твердых растворов с различным содержанием ионов лития. При этом данный процесс сопровождается относительно небольшими, в сравнении с другими электродными материалами, изменениями объёма элементарной ячейки. (примерно 4% относительно исходного размера).

Определены транспортные свойства LiCoVO_4 , включая параметры массопереноса и энергию активации диффузии ионов лития. Для этого использовались циклическая вольтамперометрия, а также гальваностатические и потенциостатические импульсы. Значения

энергии активации, полученные методом циклической вольтамперометрии, более чем в два раза превышают значения, полученные импульсными методами. Автор связывает это с тем, что энергия активации, полученная методом ЦВА, является усредненной по всему временному диапазону катодного или анодного процессов и отражает энергию, соответствующую той части ионов лития, которая лимитировала скорость всего процесса. В случае импульсных методов энергия активации определялась для очень коротких промежутков времени и соответствовала той части ионов лития, которая успела за этот промежуток поучаствовать в электродном процессе. При этом отмечено, что значения энергии активации, полученные различными методами, как и другие физико-химические свойства, не позволяют сделать заключение о причинах, ограничивающих ёмкость материала LiCoVO_4 .

В этой связи, в **теоретической части** третьей главы автор обратился к различным теоретическим методам, позволяющим провести детальное рассмотрение функционального поведения исследуемого электродного материала. В частности, автор использовал метод сумм валентных усилий связи, теорию функционала плотности в сочетании с методом упругой эластичной ленты, а также методы машинного обучения. В результате были даны теоретические оценки величины энергии миграции, электродного потенциала, ширины запрещённой зоны и изменения объёма элементарной ячейки в процессе заряда-разряда исследованного электродного материала. Были сопоставлены полученные теоретические и экспериментальные данные функциональных характеристик ванадата(V) кобальта(II)-лития как электродного материала. Выявлено, что теоретический подход позволяет детализировать распределение энергии активации диффузии по траекториям переноса ионов лития и охарактеризовать пути с высокими энергетическими барьерами. Значения энергии активации, полученные импульсными электрохимическими методами (0.23–0.37 эВ), согласуются со значениями для низкоэнергетических путей в соответствии с результатами теоретических расчётов. Это объясняется кратковременностью измерений данными методами (сотые и десятые секунды), в процесс успевают вовлечься только самые энергетически доступные ионы лития. Значения энергии активации, полученные методом циклической вольтамперометрии, приближаются к значениям по методу упругой ленты, полученным для менее вероятных путей (до 0.8 эВ). В результате автор делает вывод, что если опираться исключительно на экспериментальные методы, то при разработке электродного материала возникают существенные неопределённости. Показано, что комплексный теоретический анализ возможностей материала, выявляющий структурные ограничения, необходим для дополнения экспериментальных результатов частиц.

Показано, что предложенные экспериментальные и теоретические методики, позволяют объективно оценить поведение LiCoVO_4 и использовать возможности улучшения рабочих

характеристик этого электродного материала за счёт управления его структурными параметрами. В этой связи, рекомендовано применять подход совместной интерпретации экспериментальных и теоретических данных при разработке других видов электродных материалов, в частности – с использованием методов машинного обучения, обеспечивающих ускоренный режим работ при создании новых электродных материалов.

В результате проведенных по разработанной методике исследований, Рыбаковым К.С. был предложен новый катодный материал на основе NaCoVO_4 , демонстрирующий высокую диффузионную активность ионов натрия в 3D пространственном разрешении. Среди исследуемых материалов на основе литиевых силикатов переходных металлов: $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и сульфатов ($\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) были выделены силикаты лития $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$, как соединения с наиболее низкой энергией активации миграции.

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием современных физико-химических и вычислительных методов исследования, хорошо зарекомендовавших себя при разработке аналогичных материалов, а также отсутствием противоречий между теоретическими и экспериментальными данными.

Результаты работы в достаточной полной мере отражены в автореферате и соответствуют публикациям и докладам на конференциях. По материалам диссертационной работы опубликовано 15 научных работ, в их числе: 2 статьи в высокорейтинговых международных изданиях, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ; 2 статьи в рецензируемом российском издании, индексируемом в РИНЦ; статьи, материалы и тезисы докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.

По тексту диссертационной работы имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В литературном обзоре автор указывает на то, что ни один из известных подходов к синтезу LiCoVO_4 не позволяет получить электродный материал, обладающий разрядной емкостью, близкой к теоретическому значению. В экспериментальной части он использует конкретную методику, но не дает обоснование того, почему была выбрана именно эта методика синтеза LCV. Ссылка на эту методику и какое-то обоснование выбора появляются только в разделе 3 (Результаты и обсуждение).
2. Рецепт приготовления пасты для формирования электродного материала в виде покрытия дана, но нет ее обоснования.
3. Рентгеновские дифрактограммы на рис.18 даны только для трех из шести синтезированных по разным режимам образцов. Далее идет обоснование выбора оптимального режима со ссылкой на дифрактограммы, которые отсутствуют на рисунке.

4. Почему уточнение структуры LCV методом Ритвелда было сделано только для образца LCV-5?

5. Анализируя данные о распределении частиц синтезированных порошков LCV, автор отмечает, что образец LCV-5 имеет одномодальное распределение и констатирует, что это может быть важным фактором при использовании материала в качестве электрода ЛИА. Однако здесь возникает несколько вопросов: 1) насколько воспроизводится одномодальный характер распределения в различных партиях этого порошка? 2) данный порошок имеет явно более низкую величину удельной поверхности, что не слишком привлекательно для электродных материалов; 3) далее проводится усреднение распределения частиц порошков, синтезированных по разным режимам, вопрос — с какой целью это делалось, и насколько это правомерно?

6. При описании результатов анализа композиционных покрытий, сформированных для использования в качестве электрода не указано, какой вид LCV использовался (то есть, по какому режиму он был синтезирован).

7. Автор показывает (рис.22), что полученное покрытие является градиентным по толщине и даже обсуждает недостатки такого покрытия, связанные с неоднородностью структуры. Делается правильный вывод о том, что электрохимическое поведение таких электродных покрытий следует сопоставлять с их фазовой и морфологической однородностью. Однако, далее (Таблица 9) сопоставление проводится по интегральным численными характеристикам для электродных покрытий, полученным со всеми шестью типами синтезированных порошков, имеющих разное распределение частиц по размерам, то есть ожидаемые различия в реологических свойствах дисперсий на их основе и в однородности толщины полученных покрытий. Эти отличия явно проявляются в численных характеристиках. При этом параметр неоднородности вообще никак не задается и не учитывается. Кстати, не факт, что несколько образцов покрытий, изготовленных из одного типа порошка (одной партии) будут иметь одинаковую неоднородность толщины. Во всяком случае, это следовало бы проверить. Кстати, в таблице отсутствует указание на погрешности проведенных измерений/оценок.

8. На стр.80 автор пишет, что сопоставление данных электрохимических (Таблица 9) и дифракционных измерений (Таблица 7) с температурой и длительностью отжига позволяет заключить, что существенных корреляций между условиями синтеза и электрохимическими параметрами нет, однако затем останавливается на этих отличиях. Следовало бы аккуратнее давать утверждения.

9. Определение энергии активации диффузии по результатам электрохимических измерений по графикам линейной зависимости с 4-мя точками (рис.25) и низким фактором корреляции (0,96-0,98) ставит вопрос о том, являются ли вообще темой для обсуждения величины,

экспериментальное определение которых имеет погрешность 50% от рассчитанного значения? Имеется также вопрос и о правомерности использования термина «диффузия ионов» для процесса переноса, протекающего в электрическом поле.

Сделанные замечания носят скорее технический характер и не умоляют общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Рыбакова К.С. «Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем» представляет собой законченную, научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Результаты, изложенные в диссертации, являются оригинальными, хорошо обоснованными и имеют как научное, так и практическое значение. Структура диссертации детально продумана, сама работа хорошо оформлена, сопровождается качественной визуализацией, ее изложение выполнено доступным и ясным языком, что облегчает понимание материала. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертационной работы, которая соответствует направлениям, представленным в паспорте научной специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Работа отвечает требованиям пунктов 9-11,13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в актуальной редакции, а ее автор, Рыбаков Кирилл Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

д.х.н. профессор

24 мая 2024 г.

Гороховский А.В.

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (СГТУ имени Гагарина Ю.А.)

Почтовый адрес: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Телефон: +7 961 650 37 22

Электронная почта: algo54@mail.ru

Подпись профессора Гороховского А.В. ЗАВЕРЯЮ:
Ученый секретарь Ученого Совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.



Потапова А.В.