

*На правах рукописи*

Рыбаков Кирилл Сергеевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ПОЛИАНИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
МЕТАЛЛ-АККУМУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ**

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Саратов – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель

**Ушаков Арсений Владимирович**

кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты

**Гороховский Александр Владиленович**

доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов»

**Шиндров Александр Александрович**

кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, научный сотрудник группы материалов для металл-ионных аккумуляторов

Ведущая организация

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону**

Защита состоится 26.06.2024 в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, СГУ, корп. 1, Институт химии.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В. А. Артисевич ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (410012, ул. Университетская, 42) и на странице сайта: [https://sgu.ru/sites/default/files/dissertation/2024/04/09/dissertaciya\\_rybakov.pdf](https://sgu.ru/sites/default/files/dissertation/2024/04/09/dissertaciya_rybakov.pdf)

Автореферат разослан «\_\_» мая 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.392.03

д.х.н., доцент

Русанова Т.Ю.

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Задачи по развитию концепции устойчивой энергетики прописаны в первых строках национальных стратегий большинства прогрессивных стран. В энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года указано о необходимости ускоренного перехода к эффективной, гибкой и устойчивой энергетике. Данная концепция предполагает активное внедрение и использование «зеленой» энергетики. В связи с этим системы хранения электрической энергии играют важную роль в спросе на бесперебойную и экологически чистую энергию.

Фундаментом для таких систем могут послужить мощные и энергоёмкие перезаряжаемые химические источники тока на основе литий-ионных систем. Повышенное внимание к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), прежде всего, связано с тем, что они являются одними из самых энергоёмких и энергоэффективных по сравнению с другими типами коммерчески реализованных систем. В качестве альтернативы ЛИА интенсивно разрабатываются натрий-ионные (НИА), калий-ионные (КИА) и другие металл-ионные аккумуляторы (МИА), в том числе для сдерживания роста потребления лития и кобальта. Следует подчеркнуть, что материалы для НИА и КИА имеют схожие химические свойства, а также подобные принципы работы с материалами для ЛИА, поэтому подходы, разработанные при проектировании и дизайне компонентов ЛИА, могут быть спроецированы на другие МИА, тем самым упростив разработку подобных систем.

Основными функциональными составляющими перезаряжаемых химических источников тока являются материалы катода и анода, электролит, сепаратор. В литий-ионных аккумуляторах, в основном, материал катода определяет ёмкостные и энергетические характеристики всего устройства, а также составляет значительную часть его стоимости, массы и объема. Разработка новых и совершенствование существующих электродных материалов является весьма важной и актуальной задачей, решение которой невозможно без использования комбинации различных теоретических методов для предсказания свойств материалов и экспериментальных для их подтверждения.

При дизайне материалов важно знать, насколько результаты теоретического моделирования сопоставимы с результатами эксперимента, чтобы понимать на качественном и количественном уровне границы применимости и объективности информации, полученной при помощи того или иного метода. Тема настоящей диссертационной работы заключается в моделировании функционального поведения электродных материалов для МИА с последующей

совместной интерпретацией экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования.

В качестве основного объекта исследования предлагается электродный материалы на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ .  $\text{LiCoVO}_4$  является привлекательным катодным материалом, поскольку теоретическое значение удельной ёмкости для него составляет вполне приемлемые  $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , а рабочий потенциал заряда/разряда составляет 4.2 В относительно металлического лития. Использование данного материала при полностью реализованных теоретических возможностях в качестве катода литий-ионного аккумулятора позволит обеспечить плотность энергии, эквивалентную  $622 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Это значение соизмеримо или больше, чем у коммерчески доступных на сегодняшний день катодных материалов. Ванадат(V) кобальта(II)-лития может стать достойной альтернативой, взамен используемых на сегодняшний день электродных материалов.

### **Цель и задачи**

Целью диссертационного исследования является разработка модели функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов и её экспериментальное обоснование.

Основными задачами при выполнении работы были следующие:

1. Провести литературный обзор, посвященный современным методам моделирования функциональных свойств электродных материалов для металл-ионных систем, включая методы кристаллохимии, квантовой химии и методы машинного обучения.
2. Анализ научной литературы в области последних достижений при разработке электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития, натрия и калия.
3. Синтез электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития твердофазным методом с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя. Подбор оптимальных условий синтеза для получения фазово-чистого и однородного продукта. Комплексная оценка качества полученного продукта.
4. Изготовление электродов и сборка электрохимических ячеек на основе полученных материалов для экспериментального определения их электрохимических характеристик, таких как: напряжение и удельная ёмкость заряда/разряда, циклируемость, кулоновская и энергетическая эффективность, коэффициенты диффузии ионов лития при различных температурах и связанная с ними энергия миграции.

5. Разработка и изготовление электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *operando*. Определение фазового состава, размеров элементарной ячейки в зависимости от степени литирования электродного материала и установление механизма протекания реакции де/интеркаляции.
6. Теоретическое рассмотрение ванадата(V) кобальта(II)-лития (натрия, калия) с использованием различных подходов кристаллохимии, квантовой химии и машинного обучения. Изучение ионпроводящих свойств, определение коэффициентов диффузии и энергий миграции подвижных ионов, рабочего потенциала, изменения объёма элементарной ячейки в процессе де/интеркаляции и ширины запрещенной зоны. Изучение функциональных свойств в зависимости от степени интеркаляции материала.
7. Совместная интерпретация результатов теоретического и экспериментального исследования, обобщение особенностей, выявляющихся в ходе исследования, формулировка подходов и приемов к разработке многих функциональных материалов. Применение сформулированных подходов для определения функциональных характеристик других полианионных материалов.
8. Создание программного обеспечения для обработки результатов электрохимических измерений и автоматизации проведения квантовохимических расчётов, а также для сбора и анализа полученных результатов.

### **Научная новизна**

Разработан способ получения катодного материала ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  для литий-ионного аккумулятора. Способ основан на твердофазном методе с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя.

Определены параметры массопереноса ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  при температурах от  $10^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$  и определена энергия активации диффузии ионов лития. Получены результаты по структурному поведению  $\text{LiCoVO}_4$  во время заряда-разряда.

На основе полученных для  $\text{LiCoVO}_4$  данных экспериментального и теоретического исследования выдвинута гипотеза о причине ограничения практически реализуемой ёмкости материала. Предполагаем, эта причина позволит улучшать поведение электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$  за счёт управления его структурными параметрами.

Предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$ , демонстрирующий возможность диффузии ионов натрия в 3D пространственном разрешении.

## Практическая значимость работы

Подход совместной интерпретации данных экспериментального и теоретического исследования может представлять интерес для специалистов, работающих в области разработки и проектирования электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Он позволяет получить более полное и глубокое понимание поведения электродных материалов и содействует разработке новых электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

Предложен вариант электрохимической ячейки для проведения электрохимических и рентгенодифракционных исследований электродного материала *in situ* или *operando*. Разработанная электрохимическая ячейка представляет собой интерес для исследователей, занимающихся дизайном электродных материалов.

Разработанное программное обеспечение для обработки результатов электрохимических измерений на потенциостатах-гальваностатах Elins (Россия) размещено в общедоступном репозитории GitHub. Разработана веб-платформа, которая позволяет проводить различные типы квантовохимических расчетов на кластере ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского» с использованием программного пакета VASP и может быть легко расширена на другие вычислительные пакеты.

## Положения, выносимые на защиту

1. Результаты моделирования функциональных характеристик методами кристаллохимии, квантовой химии и машинного обучения электродных материалов на основе  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ , а также силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) переходных металлов лития.
2. Методика получения ванадата лития-кобальта твердофазным методом с предварительной механической активацией в смеси органического растворителя. Физико-химические характеристики катодного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития, в том числе параметры массопереноса и энергия активации диффузии ионов лития в нём. Результаты определения фазовой стабильности материала во время заряда-разряда и механизма протекания реакции де/интеркаляции.
3. Совместная интерпретация теоретически и экспериментально определенных функциональных характеристик электродных материалов для метал-ионных аккумуляторов (на примере ванадата кобальта-лития).
4. Конструкция электрохимической ячейки для выполнения структурных и электрохимических исследований многих электродных материалов в режиме *operando* или *in situ*.

5. Программное обеспечение для обработки и графического представления результатов электрохимических испытаний электродов и макетов аккумуляторов методами гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии, прерывистого гальвано- и потенциостатического титрования. Веб-платформа для проведения квантовохимических расчетов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается отсутствием противоречий между данными, полученными в рамках текущего исследования теоретическими и экспериментальными методами. Кроме того, использованные в данной диссертационной работе методы как в рамках моделирования, так и в рамках эксперимента неоднократно успешно использовались для исследования хорошо зарекомендовавших себя электродных материалов. Для обеспечения высокой степени надежности и достоверности результатов определения функциональных характеристик материалов, эксперименты в настоящем исследовании повторялись неоднократно, а результаты подвергались обработке с использованием методов математической статистики для устранения систематических и учёта случайных погрешностей. Это позволило осуществить тщательную проверку и подтвердить воспроизводимость полученных данных.

Результаты представлены в форме устных и стендовых докладов и обсуждались на конференциях при очном участии соискателя: 2<sup>nd</sup> International Conference of Young Scientists on «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (с. Воздвиженское, Московская область, 2017 г.); 12-тая и 14-тая Всероссийская конференция молодых учёных с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Саратов, 2017 и 2020 гг.); 14-тое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (г. Черноголовка, Московская область, 2018 г.); 14-тая Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Черноголовка, Московская область, 2018 г.); II Всероссийская конференция с международным участием «Химия биологически активных веществ» (г. Саратов, 2019 г.); IX научная конференция молодых ученых «Presenting Academic Achievements to the World» (г. Саратов, 2020 г.); XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Уфа, 2021 г.);

### **Публикации**

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.

### **Личный вклад автора**

Результаты, приведённые в диссертации, получены автором или при его непосредственном участии. Автор приводил кристаллохимические и квантовохимические расчёты, применял методы машинного обучения, выполнял планирование эксперимента, синтез материалов, исследование функциональных свойств, интерпретацию и систематизацию полученных данных. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом кафедры физической химии А. В. Ушаковым и к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ, г. Самара) А. А. Кабановым. Автор принимал активное участие в подготовке рукописей научных статей, тезисов докладов и материалов конференций, выступлениях на всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация включает введение, три главы, в том числе обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение; выводы; перечень условных обозначений и сокращений; список литературы, благодарности. Работа изложена на 148 листах (основной текст — кегль 14 пт, полуторный межстрочный интервал; дополнительный — кегль 12 пт, одинарный межстрочный интервал) с 50 иллюстрациями и 21 таблицей. Список литературы содержит 172 источник и изложен на 19 листах.

### **Финансирование исследований**

Диссертационное исследование проводилось в том числе в рамках проектов, поддержанных Российским научным фондом (РНФ) и Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ). Автор являлся или является исполнителем проектов РНФ № 21-73-10091 «Моделирование электрохимических систем на основе углеродных наноструктур, декорированных литий-аккумулирующими материалами», РФФИ № 20-03-00381 «Гибридные электродные материалы для литиевой электрохимической энергетики», РФФИ № 18-53-45004 «Получение и исследование свойств электрохимически активных композитных материалов на основе интеркалируемых литием силикатов железа, марганца, кобальта и имеющих высокую электронную проводимость карбосилицидов переходных металлов».



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность, определены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения об апробации результатов, объёме и структуре диссертации.

**Первая глава** посвящена анализу литературы, в которой рассматриваются применения современных вычислительных методов, используемых при моделировании функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Также представлены и проанализированы данные о последних достижениях в области разработки электродных материалов на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития (натрия, калия).

**Во второй главе** представлено описание использованных в исследовании реактивов, оборудования, приборов и устройств, а также подробно описаны экспериментальные и вычислительные методы, примененные при проведении исследования. Также представлены возможности ПО, разработанного в рамках диссертационного исследования с соответствующими ссылками на GitHub.

**Третья глава** (результаты и обсуждение) посвящена представлению и обсуждению результатов, касающихся положений, выносимых на защиту.

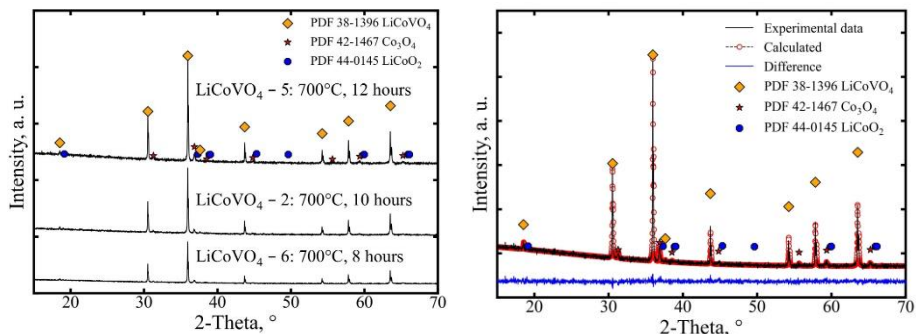
### Экспериментальные исследования

#### Синтез и физико-химические свойства $\text{LiCoVO}_4$

Ванадат кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  был получен высокотемпературным твердофазным синтезом с предварительной механической активацией исходных веществ в среде органического растворителя. По меркам элементного анализа применённая механическая обработка в шаровой планетарной мельнице-активаторе не приводит к загрязнению реакционной смеси материалом мелющих тел. Анализом рентгеновских дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки образцов  $\text{LiCoVO}_4$ . На **рисунке 1** представлены дифрактограммы образцов, полученных при разных условиях термообработки в воздушной атмосфере. Рентгенофазовым анализом установлено, что в образцах основной фазой является  $\text{LiCoVO}_4$  (PDF № 38-1396), а в качестве примесных выступают  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF № 42- 1476) и  $\text{LiCoO}_2$  (PDF № 44-0145).

Качественный фазовый состав продукта с изменением условий термообработки в воздушной атмосфере не изменяется. Увеличение длительности отжига соответствует благоприятному изменению соотношения между целевой и примесными фазами.

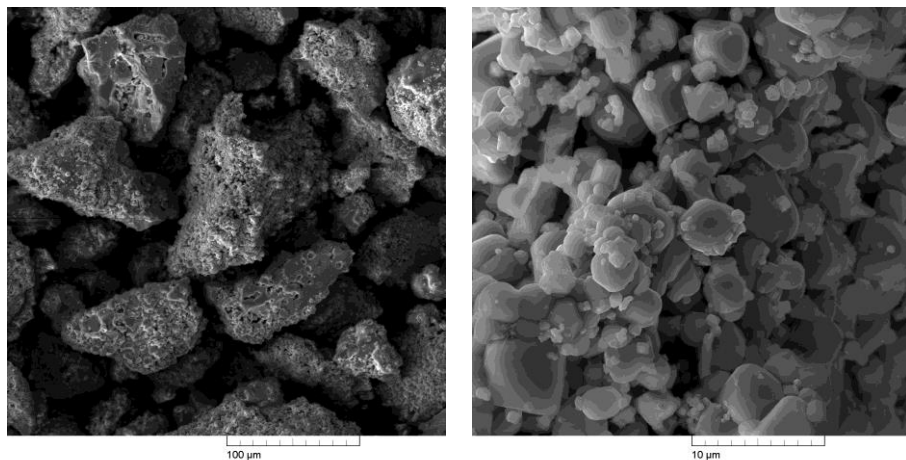
На **рисунке 1** также представлена иллюстрация обработки дифрактограммы одного из образцов методом Ритвельда для согласования



**Рисунок 1** – Рентгеновские диффрактограммы образцов, отличающихся между собой условиями синтеза (слева), и порошковая рентгенограмма образца  $\text{LiCoVO}_4$  – 5 с иллюстрацией результатов анализа методом Ритвельда (справа).

параметров экспериментального образца и модели структуры для квантово-химических расчётов.

На **рисунке 2** представлены микрофотографии порошка  $\text{LiCoVO}_4$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Форма частиц ванадата(V) кобальта(II)-лития приближена к октаэдрической. Агрегаты со средним размером 100 мкм состоят из зерен, размер которых не превышает 10 мкм. Среднее значение размера частиц составляет  $3.5 \pm 0.8$  мкм.



**Рисунок 2** – Микрофотографии СЭМ  $\text{LiCoVO}_4$  ( $t=700^\circ\text{C}$ ,  $\tau=12$  ч) при разном разрешении.

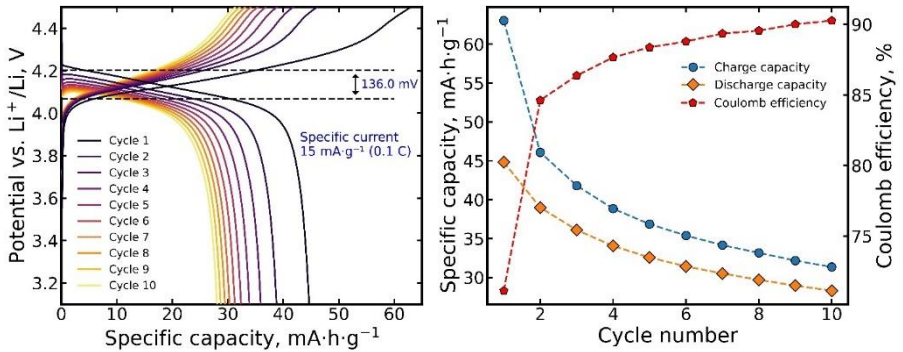
#### Электрохимические свойства $\text{LiCoVO}_4$

Поскольку основным направлением разработки является получение материала  $\text{LiCoVO}_4$  с необходимым уровнем электрохимических свойств, а не

чистой фазы, основным критерием сравнения образцов являлось именно их электрохимическое поведение. Для выяснения зависимости между условиями высокотемпературного твердофазного синтеза в механически активированной системе и электрохимическими характеристиками был осуществлен ряд синтезов различной длительности при различных температурах и изготовлена серия электродов на основе полученных образцов. Электрохимические свойства избранных материалов представлены в **таблице 1**. Максимальное значение удельной разрядной ёмкости зарегистрировано для образца, полученного отжигом при  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч и составило  $44 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (**рисунок 3**).

**Таблица 1** – Электрохимические свойства материалов полученные при различных условиях.

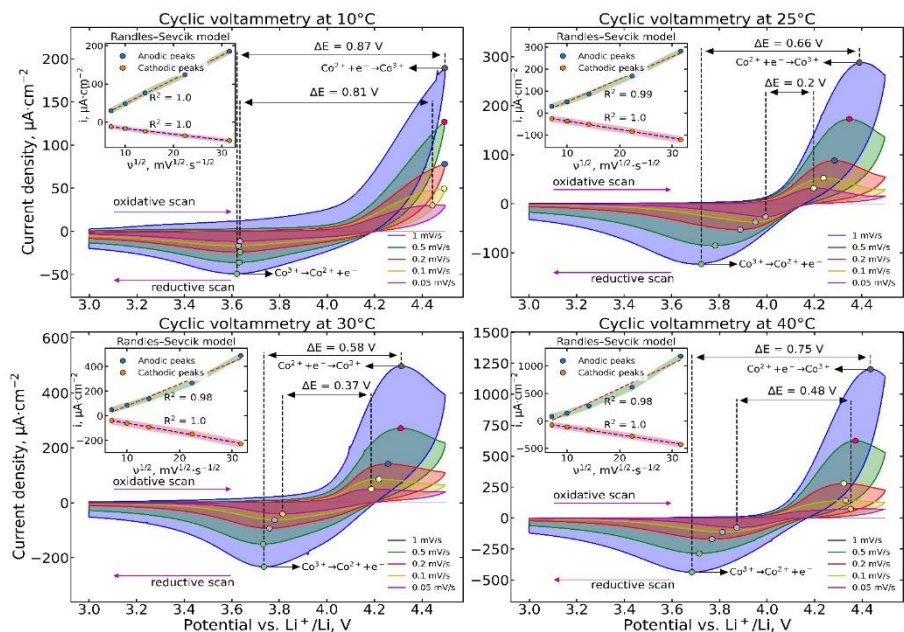
Идентификатор образца	Условия синтеза		Удельная катодная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$		Кулоновская эффективность, %		$U_{\text{ср.}}$ , В	
	Т, $^{\circ}\text{C}$	$\tau$ , ч	1-й	10-й	1-й	10-й	1-й	10-й
			цикл	цикл	цикл	цикл	цикл	цикл
LiCoVO <sub>4</sub> –1	700	6	35	20	75	93	4.2/4.0	4.2/3.9
LiCoVO <sub>4</sub> –2	700	10	41	23	71	87	4.2/4.0	4.3/3.9
LiCoVO <sub>4</sub> –3	750	10	28	17	65	92	4.2/4.0	4.2/3.9
LiCoVO <sub>4</sub> –4	800	10	33	22	70	92	4.2/4.0	4.2/3.9
LiCoVO <sub>4</sub> –5	700	12	44	28	71	90	4.2/4.0	4.3/3.9
LiCoVO <sub>4</sub> –6	700	8	39	23	77	93	4.2/4.0	4.2/3.9



**Рисунок 3** – Кривые гальваностатического циклирования (слева), зависимость ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла заряда/разряда (справа) для электродного материала LiCoVO<sub>4</sub> ( $t=700^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=12$  ч). Диапазон потенциалов от 3.0 до 4.5 В, нормированный ток заряда/разряда 0.1С. Электролит — 0.67 М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (соотн. 7:3 по объёму). Температура  $30^{\circ}\text{C}$ .

Форма кривых заряда и разряда является одинаковой для всех синтезированных образцов. На анодных и катодных кривых есть продолжительный участок замедленного изменения потенциала в области 4.0–4.3 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, определяющий величину накопленного или отданного заряда.

На **рисунке 4** представлены циклические вольтамперные кривые электрода на основе  $\text{LiCoVO}_4$ , снятые при разных температурах. Имеется широкий анодный пик, который соответствует окислению кобальта  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , и широкий катодный пик, соответствующий обратному переходу.



**Рисунок 4** – Циклические вольтамперограммы  $\text{LiCoVO}_4$ , снятые при температурах 10, 25, 30 и 40°C в диапазоне потенциалов от 3.0 до 4.5 В. Скорость поляризации увеличивалась от 0.05 до 1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Вставки – зависимость плотности тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

Наблюдается близкая к линейной зависимость величины плотности тока катодного и анодного пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала (вставки на **рисунке 4**), для её интерпретации использовалась модель Рэндлса–Шевчика. Оценённые значения коэффициентов диффузии для катодного и анодного направлений, а также соответствующие значения энергии активации, сведены в **таблице 2**.

**Таблица 2** – Свод результатов циклической вольтамперометрии.

Температура, °C	$D_{\text{ан}}^a$ , $\text{M}^2/\text{c}$	$D_{\text{кат}}^a$ , $\text{M}^2/\text{c}$	$E_{\text{ан}}^b$ , эВ	$E_{\text{кат}}^b$ , эВ
10	$9.43 \cdot 10^{-13}$	$6.29 \cdot 10^{-14}$	0.51±0.34	0.78±0.38
25	$1.75 \cdot 10^{-12}$	$2.13 \cdot 10^{-13}$		
30	$2.67 \cdot 10^{-12}$	$3.76 \cdot 10^{-13}$		
40	$7.76 \cdot 10^{-12}$	$1.54 \cdot 10^{-12}$		

<sup>a</sup>Примечание. Перевод в эВ переведён для сопоставления с результатами теоретического исследования. Значение 1 эВ соответствует 96485 Дж/моль.

Исследование материала проведено в импульсном *гальваностатическом* режиме. За короткое время импульса, предполагается, что диффундирующие частицы ионов лития не могут достигнуть второй границы частицы. Поэтому использовалось решение уравнения второго закона Фика для полубесконечной диффузии в хронопотенциометрических условиях. При этом в качестве характеристики электродного процесса принимался во внимание совокупный параметр  $h^2D$ . Этот совокупный параметр с размерностью, обратной размерности времени, можно полагать пропорциональным частоте элементарных актов сложного электродного процесса на конкретном электроде. Он объединяет в себе влияние торможения в объёме за счёт замедленной диффузии и влияние пограничного сопротивления.

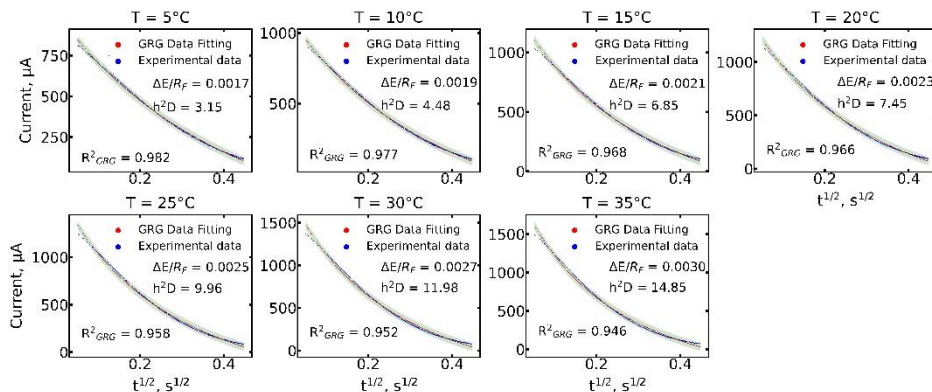
С учётом этого, для интерпретации гальваностатических импульсов применялось уравнение  $\left( \Delta E = \Delta E_s \left( 1 - 2\sqrt{\frac{h^2Dt}{\pi}} \right) \right)$ , в котором  $\Delta E = E - E_0$  — разница текущего потенциала  $E$  и начального равновесного значения  $E_0$ , В;  $\Delta E_s = i_s R_F$  — условно-мгновенный скачок потенциала, В;  $i_s$  — плотность тока на поверхности,  $A \cdot m^{-2}$ ;  $R_F$  — пограничное сопротивление,  $Om \cdot m^2$ ;  $D$  — коэффициент диффузии ионов лития,  $m^2 \cdot c^{-1}$ ;  $t$  — время, с. Хронопотенциограммы для  $LiCoVO_4$  хорошо линейризуются в координатах  $\Delta E - t^{1/2}$ . Параметры, определенные регрессионным анализом, представлены в **таблице 3**.

При интерпретации данных импульсного *потенциостатического* метода также применялась модель полубесконечной диффузии. Совокупный параметр  $h^2D$  и отношение  $\Delta E/R_F$  в уравнении  $\left( i_s = \frac{\Delta E}{R_F} \exp(h^2Dt) \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt}) \right)$  находились методом наименьших квадратов (МНК) (**Рисунок 5**). Зависимость тока при импульсе потенциала от времени хорошо описывается модельной кривой, что подтверждает статистический параметр R-квадрат. Параметры модельной кривой, полученные в результате аппроксимации экспериментальных точек, приведены в **таблице 3**.

Значения энергии активации, полученные методом циклической вольтамперометрии (**Таблица 2**), более чем в два раза превышают значения, полученные импульсными методами (**Таблица 3**). Энергия активации, полученная методом ЦВА, является усредненной по всему временному диапазону катодного или анодного электродных процессов и отражает энергию, соответствующую той части ионов лития, которая лимитировала скорость всего процесса. В случае импульсных методов энергия активация определялась для очень коротких промежутков времени и соответствовала той части ионов лития, которая успела за этот промежуток поучаствовать в электродном процессе.

**Таблица 3** – Свод результатов измерений импульсными методами при разных температурах.

Температура, °C	GITT		PITT		
	$h^2D, c^{-1}$	$E_{act}, \text{эВ}$	$h^2D, c^{-1}$	$\Delta E \cdot R_F^{-1}$	$E_{act}, \text{эВ}$
5	24.25		3.15	0.0017	
10	27.43		4.48	0.0019	
15	30.31		6.85	0.0021	
20	36.74	0.25±0.06	7.45	0.0023	0.37±0.07
25	41.05		9.96	0.0025	
30	54.29		11.98	0.0027	
35	69.53		14.85	0.0030	

**Рисунок 5** – Токвые транзиенты после наложения импульса. Синие маркеры – экспериментальные данные; красные маркеры – результаты моделирования. Величина импульса потенциала 40 мВ. Продолжительность импульса 200 мс.

На соответствие только частичному извлечению лития также указывает различие энергий активации для гальваностатического и потенциостатического метода. Количество извлечённого лития прямо пропорционально накопленному заряду. Заряд за гальваностатический импульс (500 мкА·40 мс = 20 мкКл) не менялся с изменением температуры. При этом заряд за потенциостатический импульс меняется с изменением температуры от 64 мкКл при 5°C до 80 мкКл при 35°C. В любом случае, большему вовлечению материала в процесс соответствует бóльшая энергия активации.

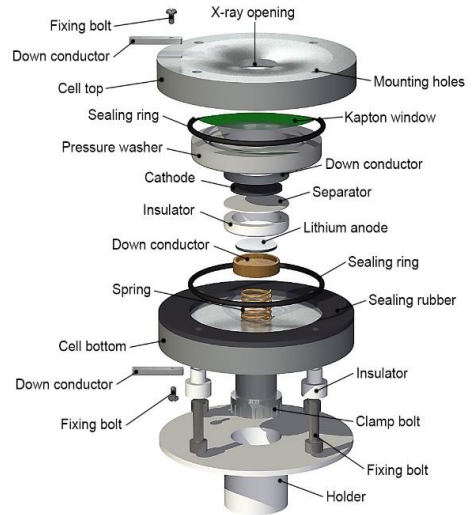
### Фазовые трансформации $\text{LiCoVO}_4$ в процессе заряда-разряда

Предлагается вариант электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *in situ* или *operando* (**Рисунок 6**) для одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, герметичности, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при

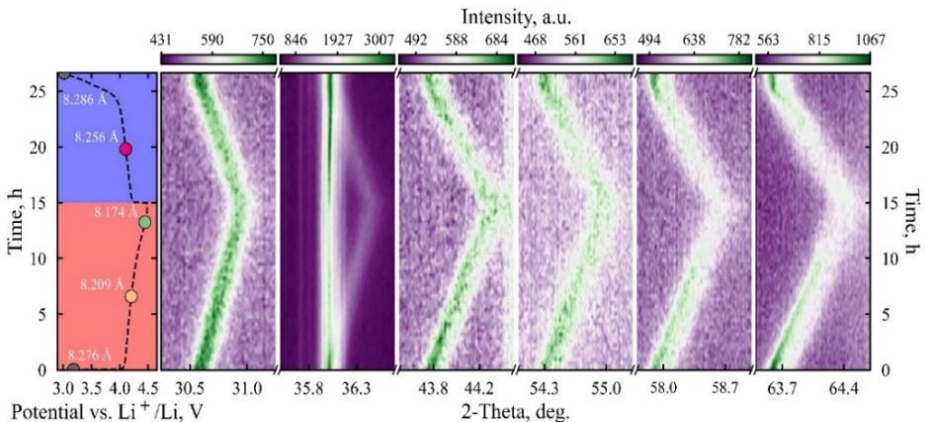
циклировании электродных материалов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В (по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

На рисунке 7 представлен контурный график рентгенограммы *operando* для ванадата(V) кобальта(II)-лития, полученный в течение первого цикла заряда/разряда с соответствующим профилем напряжения слева. Показаны только диапазоны углов  $2\theta$  с рефлексами, относящимися к фазе  $\text{LiCoVO}_4$ , и по которым осуществлялось определение параметра элементарной ячейки.

При делитровании образование новых фаз не наблюдается, что указывает на протекание реакции деинтеркаляция/интеркаляция по однофазному механизму с образованием ряда твердых растворов с различным содержанием ионов лития.



**Рисунок 6** – Взрыв-схема электрохимической ячейки для проведения дифракционных исследований *in situ* или *operando*. Габаритные размеры ячейки 76x48. Диаметр отверстия для рентгеновского излучения 10 мм. Диаметр катода 20 мм, диаметр анода 16 мм, диаметр сепаратора 25 мм.



**Рисунок 7** – Контурный график первого цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала  $\text{LiCoVO}_4$  вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева.

С потенциала  $\sim 4.2$  В скорость уменьшения параметра решетки снизилась. Этот результат показывает, что может быть делитировано  $0.5\text{Li}$  из  $\text{LiCoVO}_4$ , что соответствует  $78 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . При этом объём элементарной ячейки уменьшился примерно на 3.7%. В процессе разряда было возвращено  $0.23\text{Li}$ , что соответствует  $34 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , при этом объём восстановился с небольшим расширением на 0.4% относительно исходного. Это явление можно связать с перераспределением катионов Li, Co и V между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, аналогично тому, как это наблюдается для шпинели  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ . Прямое сравнение дифракционных картин, полученных в исходном состоянии и в конце разряда, показывает, что положения интенсивности и ширина пиков фазы шпинели статистически неразличимы.

### **Заключение**

Причины, вызывающие низкую удельную ёмкость, не являются очевидными, поскольку образцы независимо от фазовой чистоты имеют микрометровые размеры и однородное распределение частиц по размерам, относительно высокие коэффициенты диффузии и относительно небольшое изменение объёма в процессе де/интеркаляции ионов лития, а материалы, имеющие аналогичную структуру, проявляют электрохимическую активность.

Для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов первым процессом является заряд с извлечением ионов лития. Из этого следует, что неполное извлечение из структуры материала ионов лития, которые потенциально способны участвовать в интеркаляционном процессе, является единственным фактором, который ограничивает уровень удельной зарядно-разрядной ёмкости  $\text{LiCoVO}_4$ . Поэтому далее ионная проводимость в ванадате кобальта-лития детально рассматривалась теоретически.

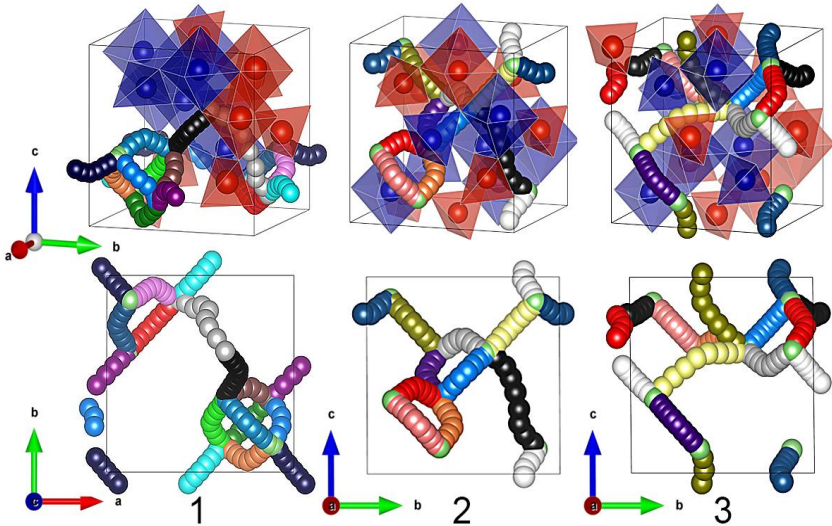
### **Теоретическое моделирование**

#### **Моделирование ионной проводимости $\text{LiCoVO}_4$**

Для оценки энергий миграции возможных путей диффузии ионов лития применялась теория функционала плотности и метод упругой эластичной ленты (NEB). Расчеты выполнялись на кластере СГУ с использованием, разработанной веб-платформы для вычислений. Поскольку структура  $\text{LiCoVO}_4$  является неупорядоченной, для моделирования из 200 оптимизированных структур были отобраны три, которые наиболее близки к центру нормального распределения по энергии. Возможные пути миграции ионов лития представлены на **рисунке 9**. Миграционные расстояния и барьеры для трех структур сведены в **таблице 4**.

Структуры имеют сопоставимые друг с другом активационные барьеры в диапазоне от 0.20 до 3.05 эВ. На основании данных по энергиям миграции для потенциальных и уже хорошо зарекомендовавших себя катодных материалов









































**Рисунок 8** – Возможные пути миграции ионов лития. Атомы лития изображены зелеными сферами, атомы кобальта находятся в синих октаэдрах и красных тетраэдрах. Пути миграции обозначены цветами в соответствии с **таблицей 4**.

(раздел 3.2.3 диссертационной работы) можно полагать, что если путь имеет энергию более 0.8 эВ, то этот переход является маловероятным и данное направление не рассматривают возможным для диффузии.

Для всех структур характерно единообразие, которое проявляется в двумерной диффузии ионов лития вдоль оси  $b$  в направлении  $[010]$  и  $a$  в направлении  $[100]$  в случае первой структуры, и  $c$  в направлении  $[001]$  в случае второй и третьей, в дугообразном изгибе формы путей, а также в наличии одного протяженного пути, связывающего кластеры ионов лития, находящихся на противоположных сторонах элементарной ячейки.

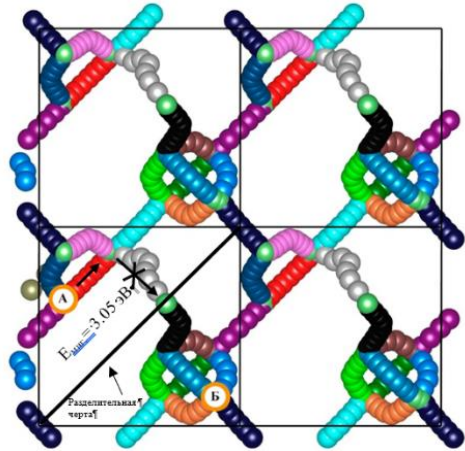
Путь 11 (структура 1) связывает ионы лития внутри элементарной ячейки вдоль направления  $b$ , а путь 9 (структура 2) и путь 7 (структура 3) связывают ионы лития между элементарными ячейками вдоль направления  $c$ . Эти пути характеризуются высокими энергетическими барьерами, что допускает отсутствие сквозных каналов в кристаллите  $\text{LiCoVO}_4$ , построенном трансляцией рассмотренной элементарной ячейки. В результате этого ионы лития, далёкие друг от друга, с не нулевой вероятностью не связаны траекториями миграции. Соответственно, ограничен объём кристаллита, из которого возможно извлечение. Это ограничение обусловлено не просто замедленной диффузией ионов лития, но наличием «разрыва» возможных путей диффузии. Это соотносится с тем, что на практике наблюдается значительное ограничение ёмкости и чувствительность к условиям синтеза.

**Таблица 4** – Некоторые оцененные параметры возможных путей диффузии ионов лития в рассматриваемых структурах.

Номер	Структура 1				Структура 2				Структура 3			
	ID	Длина пути, Å	$E_{\text{миг.}}$ , эВ	$E_{\text{обр. вак.}}$ , эВ	ID	Длина пути, Å	$E_{\text{миг.}}$ , эВ	$E_{\text{обр. вак.}}$ , эВ	ID	Длина пути, Å	$E_{\text{миг.}}$ , эВ	$E_{\text{обр. вак.}}$ , эВ
1		2.609	0.35	0.38		2.795	0.27	0.27		2.680	0.25	0.05
2		3.141	0.65	0		2.762	0.39	0.27		2.829	0.28	0.15
3		2.795	0.37	0.4		2.903	0.36	0.4		2.811	0.40	0.12
4		2.447	0.20	0.31		3.050	0.51	0		2.840	0.39	0.20
5		2.962	0.77	0		2.750	0.46	0		3.055	0.48	0.15
6		2.984	0.34	0.58		3.051	0.47	0.23		2.959	0.69	0.08
7		2.942	0.62	0.46		2.969	0.26	0		5.355	2.90	0.16
8		3.348	0.51	0		3.046	0.43	0.16		5.251	2.42	0.08
9		3.043	0.62	0.46		5.248	2.84	0		2.719	0.32	0.05
10		3.080	0.59	0.31		2.884	0.50	0.03		2.825	0.24	0.15
11		5.465	3.05	0.31		2.851	0.34	0.01		2.785	0.47	0
12		3.006	0.50	0.38								
13		3.053	0.48	0.4								
14		2.994	0.61	0								

\*Длина пути – суммарное расстояние между переходными состояниями вдоль пути миграции;  $E_{\text{миг.}}$  – разница между энергиями седловой точки и начального состояния;  $E_{\text{обр. вак.}}$  – это уровень энергии, который необходим для создания вакансии или дефекта в кристаллической решетке.

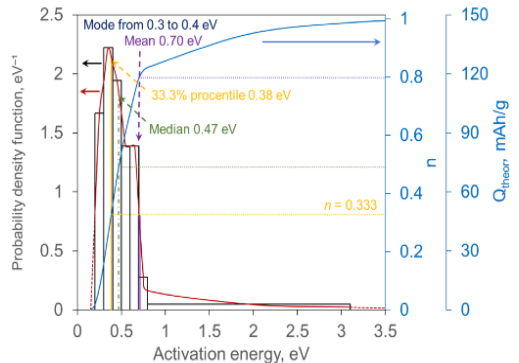
На **рисунке 9** визуализированы пути перемещения ионов лития между элементарными ячейками. Например, если иону лития из точки **А** необходимо попасть в точку **Б**, имеется траектория, проходящая через пути № 10, 11, 1, 6. Однако путь 11 с высокой энергией активации является недоступным. Другие траектории маловероятны. Поэтому в структуре материала есть ионы лития, не связанные друг с другом траекториями миграции, и, если рассматривать отдельно взятый кристаллит, из него будут извлекаться ионы только из приповерхностного слоя. Это соотносится с тем, что на практике наблюдается ограничение по ёмкости.



**Рисунок 9** – Иллюстрация путей перемещения иона лития между элементарными ячейками.

Распределение энергии активации диффузии ионов лития также позволяет прогнозировать предел емкости материала электрода. На **рисунке 10** представлена гистограмма, кривая плотности вероятности и кривая функции распределения. Мода энергии активации находится в пределах от 0.3 до 0.4 эВ, медиана — 0.47 эВ, а среднее значение составляет 0.70 эВ. Функция распределения соответствует доле путей, для которых энергия активации ниже соответствующего значения. Предполагается, что это соответствует и доле ионов лития, которые можно извлечь по этим путям, и пропорционально теоретической удельной емкости  $Q$ , если экспериментальный режим обеспечивает определенный уровень энергии.

На основе этого распределения можно сделать некоторые прогнозы. Например,



**Рисунок 10** – Распределение числа путей диффузии ионов лития по энергии активации и соответствие распределения числу ионов, которые примут участие в процессе, и максимальной удельной емкости.

если уровень подводимой избыточной энергии составляет 0.47 эВ (медианное распределение), то следует ожидать максимум 50% от 148  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Можно ожидать 80%, если уровень входной энергии составляет 0.70 эВ (среднее значение для распределения). Реализация 1/3 от 148  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  соответствует уровню избыточной энергии 0.38 эВ.

### Моделирование других полианионных материалов

В рамках теоретической части работы были рассмотрены соединения  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ . Структуры данных соединений были реконструированы из структуры 2 вандата(V) кобальта(II)-лития путем замещения лития на Na или K. Затем была произведена оптимизация полученных элементарных ячеек. Результаты моделирования представлены в **таблице 5**.

**Таблица 5** – Объем элементарной ячейки, электродный потенциал и энергия активации трёхмерной диффузии, оцененные методом BVEL, для  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ .

Материал	$\Delta V$ , %	Е отн. $\text{Me}^+/\text{Me}$ , В	$Q_t$ , $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$	$W_t$ , $\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$	$E_{\text{миг.}}$ , эВ
$\text{LiCoVO}_4$	4.9	4.4	148	651	1.5; 2.4; 3.1
$\text{NaCoVO}_4$	6.8	3.7	136	503	0.9; 1; 1.6
$\text{KCoVO}_4$	14.3	3.5	125	437	2.1; -; -

Невысокие значения энергии миграции для  $\text{NaCoVO}_4$  в отдельных кристаллографических направлениях говорят о том, что он может рассматриваться как кандидат на роль катода в натрий-ионном аккумуляторе.

Рассмотрены два класса полианионных материалов на основе силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ ) где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  переходных металлов лития (**таблица 6**). В качестве наиболее приемлемых для ЛИА выделены  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  как соединения, обладающие самой низкой энергией активации миграции 0.65 эВ и 0.83 эВ соответственно.

**Таблица 6** – Энергия активации для  $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ).

Материал	ПГС	$E_{\text{миг.}}$ , эВ	Материал	ПГС	$E_{\text{миг.}}$ , эВ
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	<i>Pn</i>	0.86	$\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	<i>P21/c</i>	<b>0.83</b>
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	<i>P21/n</i>	0.95	$\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pbca</i>	1.42
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	<i>Pmnb</i>	0.90	$\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	<i>P21/c</i>	0.97
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	<i>Pmn21</i>	0.94	$\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pbca</i>	1.33
<b><math>\text{Li}_2\text{CoSiO}_4</math></b>	<b><i>Pmn21</i></b>	<b>0.65</b>	$\text{LiFeSO}_4\text{F}$	<i>C2/c</i>	1.84
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	<i>Pmn21</i>	0.78	$\text{Li}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pbca</i>	1.50
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	<i>Pnmb</i>	0.71	$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pbca</i>	1.43
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	<i>P21/n</i>	0.78	$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	<i>P21/c</i>	0.92
$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$	<i>Pmn21</i>	0.83			

\*ПГС – пространственная группа симметрии.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана модель функционального поведения электродного материала (на примере  $\text{LiCoVO}_4$ ) с использованием метода сумм валентных усилий связей, теории функционала плотности (ТФП), а также машинного обучения (МО) и проведена совместная интерпретация теоретически и экспериментально

определенной энергии активации диффузии ионов лития. Выдвинута гипотеза: ограничение практически реализуемой ёмкости материала на уровне гораздо меньше (около 1/3) теоретической из закона М. Фарадея обусловлено тем, что вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера, который по достижении некоторого значения блокирует дальнейшее вовлечение.

2. Разработана методика получения электродного материала на основе  $\text{LiCoVO}_4$  с использованием твердофазной технологии с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде ацетона. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при  $700^\circ\text{C}$  в течение 12 часов —  $44 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (при заряде до  $4.5 \text{ В}$  относительно литиевого электрода). При этом моделирование ионного транспорта в  $\text{LiCoVO}_4$  показало, что извлечение лития в экспериментальном диапазоне потенциалов возможно только на 50%, оставшаяся часть лития должна извлекаться при потенциалах до  $4.9 \text{ В}$ .
3. Установлено, что деинтеркаляция и интеркаляция лития происходит по однофазному механизму через образование ряда твердых растворов, при этом прогрессирует необратимое изменение объёма элементарной ячейки. Теоретическая оценка электродного потенциала и изменения объёма элементарной ячейки в процессе де/литирования показала хорошее согласие с результатами эксперимента.
4. Определены коэффициент диффузии ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  и её энергия активации методом циклической вольтамперометрии ( $0.51\text{--}0.78 \text{ эВ}$ ) и импульсными электрохимическими методами ( $0.23\text{--}0.37 \text{ эВ}$ ). В соответствии с ТФП в сочетании с методом упругой эластичной ленты (NEB) получено распределение путей диффузии в  $\text{LiCoVO}_4$  по энергиям активации. Это распределение согласуется с экспериментальными значениями энергии активации при учёте времени экспозиции в эксперименте.
5. Предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$  с возможностью 3D-диффузии. Энергия миграции для разных путей составляет от  $0.6 \text{ эВ}$  до  $1.6 \text{ эВ}$ . Изменение объёма элементарной ячейки по результатам ТФП составило приемлемые  $6.8\%$ , а значение электродного потенциала по результатам ТФП и МО, соответственно,  $3.7 \text{ В}$  и  $3.2 \text{ В}$  относительно натриевого электрода.
6. Рассмотрены два класса полианионных материалов на основе силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) переходных металлов лития. Наиболее приемлемыми для ЛИА из этих групп выделены  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  как соединения, обладающие самой низкой энергией активации миграции —  $0.65 \text{ эВ}$  и  $0.83 \text{ эВ}$  соответственно.

**Список наиболее значимых публикаций автора:**

*Статьи в рецензируемых научных изданиях:*

1. Rybakov K. S., Ushakov A. V., Kabanov A. A. Activation Energy of Ion Diffusion in an Electrode Material: Theoretical Calculation and Experimental Estimation with  $\text{LiCoVO}_4$  as an Example // Processes. 2023. Vol. 11, Is. 5, Article 1427.
2. Ivanishchev A. V., Gridina N. A., Rybakov K.S., Ivanishcheva I. A., Dixit A. Structural and electrochemical investigation of lithium ions insertion processes in polyanionic compounds of lithium and transition metals // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. Vol. 860, Article 113894.
3. Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе  $\text{LiCoVO}_4$ : разработка и исследование // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2, С. 90–104.
4. Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Применение рентгеновской дифракции *operando* для выяснения фазовых трансформаций катода  $\text{LiCoVO}_4$  // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4, С. 161-169.

*Тезисы докладов, представленных на конференциях при очном участии автора:*

5. Рыбаков К.С., Ушаков А.В. Ванадата(V) кобальта(II)-лития как активный материал катода литий-ионного аккумулятора // В кн.: 14-ая Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Черноголовка, 13–16 сентября 2018 г.) — М.: Изд. гр. «Граница», 2018. — С. 61.
6. Рыбаков К.С., Ушаков А.В. Литий-ионная проводимость ванадата(V) кобальта(II)-лития как материал катода литий-ионного аккумулятора // В кн.: 14-ое Международное Совещание ФПИТТ-2018 (г. Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.) — М.: Изд. гр. «Граница», 2018. — С. 153.
7. Rybakov K.S., Ushakov A.V., Gridina N.A., Makhov S.V Development of cobalt(II)-lithium vanadate(V) as a high voltage lithium-accumulating material // Book of Abstracts 2nd International Conference of Young Scientists on «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science», September 17-20, 2017, Vozdvisenskoe, Russia. — Skoltech, 2017. — P. 79–80.
8. Рыбаков К.С., Ушаков А.В., Иванищев А.В. Теоретический анализ структурных особенностей и ионопроводящих свойств интеркалируемых литием электродных материалов // межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции «Химия биологически активных веществ» с международным участием (ХимБиоАктив-2019) (г. Саратов, 21–25 сентября 2019 г.) — М.: Изд. гр. «Саратовский источник», 2019. — С. 417.
9. Рыбаков К.С., Ушаков А.В., Кabanov A.A. Эксперимент и квантово-химическая оценка параметров диффузии ионов лития в электродном материале // Материалы XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Уфа, 20-24 сентября 2021 г.) — М.: Изд. гр. ООО «Лайм», 2021. — С. 97.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю к.х.н., доценту А. В. Ушакову за руководство научной работой, помощь при проведении экспериментов, постоянную поддержку и продуктивные обсуждения результатов на всех этапах выполнения исследования. Также автор выражает благодарность к.ф.-м.н., старшему научному сотруднику (МНИЦТМ, г. Самара) А. А. Кабанову за его ценные советы и консультации при выполнении квантовохимических расчётов и профессору, д. х. н. А. Н. Панкратову (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за ценную критику результатов; генеральному директору ОАО «НИТИ-Тесар» А. В. Хону и инженеру-конструктору ООО «Тесар-ЭКОГАЛЬ» А. О. Семенову за помощь в изготовлении электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *operando*; профессору, д. х. н. А. В. Иванищеву (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за дополнительные объекты исследования и ценную критику результатов; профессору, д.х.н. М. М. Бурашниковой (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за проведение анализа методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и лазерной дифрактометрии; инженеру-технологу Д. И. Морозову (АО «НПО «Орион», г. Москва) за проведение исследований методом трехмерной сканирующей лазерной микроскопии.

Автор признателен своим коллегам, друзьям и членам семьи за их неоценимую поддержку, без которой выполнение данной диссертационной работы было бы невозможно.



Страница диссертации  
в интернете



Репозиторий в GitHub



Веб-платформа для  
квантово-химических  
вычислений