

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной и исследовательской деятельности  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Южный федеральный университет»  
доктор химических наук  
Метелица А.В.  
«29» мая 2024 года



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рыбакова Кирилла Сергеевича  
«Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-  
аккумуляторных систем», представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа К.С. Рыбакова посвящена моделированию функционального поведения электродных материалов для металл-ионного аккумулятора с последующей совместной интерпретацией экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования.

Мировой рынок литий-ионных аккумуляторов существенно вырос в последние годы, особенно в автомобильном секторе, в сфере портативной электроники и аэрокосмической отрасли. В качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам разрабатываются натрий-ионные, калий-ионные и другие металл-ионные аккумуляторы.

Наиболее важным компонентом любого металл-ионного аккумулятора является материал катода поскольку именно он в значительной степени определяет ёмкостные и энергетические возможности всего устройства. Разработка и улучшение характеристик электродных материалов являются ключевыми задачами в современном электрохимическом материаловедении. Для их решения применяются различные теоретические методы предсказания свойств материалов и экспериментальные методы подтверждения этих прогнозов. Проверка модельных прогнозов с помощью сопоставления с экспериментальными данными является важным этапом в таких исследованиях. В связи с этим диссертационная работа К.С. Рыбакова, посвященная разработке модели функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов и её экспериментальное обоснование, является весьма *актуальной*.

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

Во введении диссертационной работы К.С. Рыбакова обоснована актуальность выбранной темы, представлен обзор текущего состояния исследований в мировой научной литературе по вопросам, касающимся данной темы. Формулируются цели и задачи исследования, выделяется новизна, практическая значимость полученных результатов, а также формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о достоверности полученных результатов, об апробации работы и о структуре и объеме диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой подробный критический анализ литературных данных, в которых рассматривается применение современных вычислительных методов, используемых при моделировании функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Рассмотрены кристаллохимические, квантовохимические методы, а также методы машинного обучения в приложении к разработке электродных материалов. Также в данной главе представлены и проанализированы данные о последних достижениях в области разработки электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития, который является основным объектом исследования при апробации модельных подходов, предлагаемых в диссертационной работе.

Во второй главе диссертации детально рассмотрена методика проведенных экспериментальных и теоретических исследований. В этой главе подробно охарактеризованы исходные вещества, использованные для синтеза функциональных материалов, подробно представлены методики синтеза, а также примененные методы анализа полученных продуктов. Диссертант использовал широкий набор физико-химических методов исследования, в том числе, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, лазерная дифрактометрия, трехмерная лазерная сканирующая микроскопия и рентгенофазовый анализ.

Для количественного определения функциональных характеристик материалов автор использовал набор электрохимических методов исследования (гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия, гальваностатические и потенциостатические импульсы). Следует отметить, что рентгенофазовый анализ также

был проведен в режиме *operando*, когда определялись фазовые трансформации материала в процессе заряда-разряда. Для этого была сконструирована и изготовлена специальная электрохимическая ячейка, которая может представлять интерес для исследователей, занимающихся дизайном электродных материалов.

Также во второй главе представлено подробное описание примененных теоретических методов и используемого программного обеспечения, в том числе разработанная автором веб-платформа для проведения квантово-химических расчётов. Это позволяет получить глубокое понимание методологии и основных инструментов, использованных в исследовании.

Глава 3 посвящена описанию разработки твердофазного способа получения ванадата(V) кобальта(II)-лития с применением предварительной механической активации в смеси с органическим растворителем, его всестороннему физико-химическому исследованию, определению транспортных свойств в том числе параметров массопереноса и энергии активации диффузии ионов лития. Также представлены результаты определения фазовой стабильности материала во время заряда-разряда и механизма протекания реакции интеркаляции/деинтеркаляции. Представлены теоретические результаты по определению энергии миграции, электродного потенциала и изменению объёма элементарной ячейки в процессе заряда/разряда. Проведена совместная интерпретация теоретически и экспериментально определенных функциональных характеристик ванадата(V) кобальта(II)-лития. Показана перспективность применения методов машинного обучения к ускоренной разработке новых электродных материалов. Предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$ , демонстрирующий возможность диффузии ионов натрия в 3D пространственном разрешении. Из групп исследуемых 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 выделены в качестве перспективных  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ , как соединения, обладающие самой низкой энергией активации миграции.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные и теоретические результаты проведенного исследования.

Диссертационная работа хорошо оформлена, лаконично изложена, структурирована и содержит качественные иллюстрации.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в том, что проиллюстрированный подход, основанный на совместной интерпретации данных экспериментального и теоретического исследования, представляет интерес для специалистов, работающих в области разработки и проектирования электродных

материалов для металл-ионных аккумуляторов. Результаты работы могут найти применение в МНИЦТМ (г. Самара), ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), Московском государственном университете (г. Москва), Центре энергетических наук и технологий (Сколтех, г. Москва), Институте химии СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ФИЦ ПХФ и МХ (г. Черноголовка), ФГБУН «Институт химии ДО РАН» (г. Владивосток). Этот подход позволяет получить более полное и глубокое представление о свойствах и поведении электродных материалов, что важно для повышения эффективности исследований и ускорения разработки электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Отметим, что интерес для исследователей, занимающихся дизайном электродных материалов, представляет и разработанная электрохимическая ячейка. Её основное предназначение – обеспечить возможность одновременного изучения структурного и электрохимического поведения электродных материалов *in situ* или *operando*.

**Достоверность результатов** исследования подтверждается корректным применением современных физико-химических и вычислительных методов исследования, а также отсутствием противоречий между данными, полученными теоретически и экспериментально.

Основные результаты, положения и выводы диссертационной работы К.С. Рыбакова **опубликованы** в авторитетных научных изданиях, в том числе, в журналах, входящих в перечень ВАК, и доложены на международных и российских конференциях. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, включая 4 статьи в профильных международных и академических изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных WoS и Scopus, а также тезисы 11 докладов. **Автореферат** адекватно отражает содержание диссертации.

#### **Замечания по работе.**

1. Автор описывает некоторые различия в гранулометрическом составе и морфологии первоначально полученных образцов  $\text{LiCoVO}_4$ , однако при последующем изучении материала с помощью модельных подходов роль этих факторов в электрохимическом поведении материала не ясна. Характеристики этих материалов заметно отличаются, а модель одна для всех?! Кроме того возникает вопрос, можно ли существенно улучшить электродные характеристики ванадата(V) кобальта(II)-лития за счет оптимизации формы и размера частиц? Принимает ли во внимание эти факторы какой-либо из используемых модельных подходов?
2. Известно, что скорость заряда и разряда катода металл-ионных аккумуляторов является важным фактором, влияющим на возможность и перспективы практического

использования соответствующего катодного материала. Из работы не ясно, как может соотноситься скорость заряда/разряда  $\text{LiCoVO}_4$  с таковой для других перспективных катодных материалов.

3. В выводе 1 автор пишет, что «...вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера, который по достижении некоторого значения блокирует дальнейшее вовлечение». На наш взгляд термин «монотонный» не вполне корректно использовать для описания роста энергетического барьера, как это следует, например, из данных, представленных на рис. 44.
4. Несмотря на четкое и в целом понятное изложение материала, в работе встречаются неудачные фразы и выражения, грамматические ошибки.

### Заключение

Диссертационная работа К.С. Рыбакова «Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем» представляет собой законченную, научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение поставленных актуальных задач, направленных на разработку модели функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов и её экспериментальное обоснование. Таким образом, По актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа К.С. Рыбакова отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук (пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней), а её автор, Кирилл Сергеевич Рыбаков заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат К.С. Рыбакова составлен доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Гутерманом Владимиром Ефимовичем.

Отзыв рассмотрен и утверждён на заседании кафедры электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», протокол заседания № 6 от 28.05.2024 г.

Заведующая кафедрой электрохимии химического факультета  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

д.х.н., профессор



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись Бережной А.П.

ЗАВЕРЯЮ:

Специалист по управлению персоналом  
1 категории О.В. Трудишва  
«28» 05 2024г.

А.П. Бережная