

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Рыбакова Кирилла Сергеевича

«Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем»

по специальности 1.4.4 – Физическая химия

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы являются ключевым компонентом современных энергетических систем, обеспечивающих питание различных портативных устройств от персональной электроники до электромобилей. Стремительно развивающаяся область «зеленой» энергетики, которая предусматривает преобразование солнечной энергии, тепловой энергии и энергии ветра в электричество также нуждается в аккумуляторах, поскольку генерация данной энергии дискретна, что является большим препятствием для использования ее потребителями на постоянной основе. Энергоемкость коммерческих литий-ионных аккумуляторов достигает порядка  $260 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ , приближаясь к своему теоретическому значению, и добиться существенных достижений в повышении энергоёмкости весьма трудно. В связи с этим разработки по улучшению характеристик литий-ионных аккумуляторов переходят в другую плоскость, связанную с повышением безопасности, повышением срока службы, снижением стоимости и поиску новых технологий. Для улучшения рассматриваемых характеристик недостаточно использовать метод проб и ошибок. Необходимы методы, позволяющие прогнозировать свойства материалов, либо находить материалы с заданными свойствами. Представленное к защите диссертационное исследование направлено на моделирование функционального поведения полианионных материалов, используемых в металл-ионных аккумуляторах.

Структура диссертационной работы традиционная. Работа изложена на 148 страницах (включая титульный лист и содержание) и состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы из 172 источников.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования и обращает внимание читателя на перспективность комплексного исследования электродных материалов с применением как теоретических, так и экспериментальных методов и их совместный анализ. Поставленная **цель** работы и **задачи** для её достижения являются хорошо сформулированными. **Научная новизна** данной работы заключается в разработке способа получения катодного материала ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ , всестороннем изучении и обосновании причин ограничения практической реализуемой емкости материала. Автором также предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$ , демонстрирующий возможность диффузии ионов натрия в 3D пространственном разрешении. Используемые в данной работе теоретические и



экспериментальные исследования дают возможность произвести полную оценку свойств исследуемых электродных материалов и позволяют найти слабые места для их дальнейшего улучшения. Несомненно, на основании вышесказанного работа обладает **практической значимостью**.

Основное содержание работы разделено на три главы. В **первой главе** представлен анализ литературных данных. Автор работы детально представил описание различных теоретических методов, применяемых при исследовании электродных материалов, и последние достижения в области разработки исследуемого электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития. Литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно и иллюстрирует важность темы исследований. Во **второй главе** диссертации представлены использованные в работе методы синтеза и исследования изучаемых материалов, а также вычислительные методы. Приведенные теоретические и экспериментальные методы исследования демонстрируют высокий уровень диссертационной работы. В **третьей главе** представлены теоретические и экспериментальные исследования. Глава разделена на две части: экспериментальные исследования и теоретическое моделирование. В первой части подробно изложен синтез ванадата(V) кобальта(II)-лития при различных условиях, а также проведена аттестация синтезированных материалов различными физико-химическими методами, которые дают представление о фазовом составе, кристаллической структуре и морфологии. Автором проведены изучения электрохимических свойств исследуемых материалов. Показано, что максимальное значение удельной разрядной (катодной) емкости составило  $44 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Ванадат(V) кобальта(II)-лития является высоковольтным катодным материалом со средним значением напряжения, равным 4,2 В. Для определения характеристик электродной реакции, коэффициента диффузии и энергии активации ионов лития были использованы такие методы, как циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое и потенциостатическое прерывистое титрование. Полученные значения коэффициентов диффузии принимают умеренные для твердых ионных проводников значения. На основании температурной зависимости коэффициента диффузии, установлено, что значение энергии активации для анодного процесса ниже, чем для катодного. Одной из причин такого различия может быть изменение структуры в ходе обратимой интеркаляции ионов лития.

В работе проведены и подробно описаны фазовые трансформации электродного материала ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  в процессе заряда-разряда. Автором предложен вариант электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *in situ* или *operando*. Простота сборки данной электрохимической ячейки,



герметичность, а также использование материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродных материалов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В (по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) позволяет получать достоверные и воспроизводимые данные. Автор показывает, что в процессе деинтеркаляции наблюдается смещение дифракционных пиков к более высоким углам, а также уменьшение их интенсивности, что может быть связано со снижением кристалличности материала. Формирование дополнительных фаз шпинели в ходе циклирования не наблюдается, что указывает на протекание стадии обратимой интеркаляции ионов лития по механизму твердых растворов. Стоит отметить, что на первом заряде может быть делитировано порядка половины ионов лития, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на 3,7%. Однако в ходе разряда (интеркаляции) только четверть ионов встраивается в структуру. Несмотря на это, объем элементарной ячейки после циклирования отличается всего лишь на 0,4% от исходного значения. Автор работы связывает это с перераспределением катионов Li, Co и V между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, что характерно для соединений со структурой шпинели. Оценив воспроизводимость на втором цикле заряда-разряда, можно наблюдать аналогичную карту. Не все ионы лития возвращаются в структуру в ходе разряда. По мнению автора, такая тенденция, приводящая к снижению размеров элементарной ячейки на каждом последующем цикле, и сопровождающее этот процесс перераспределение катионов приводит к потере ёмкости. Данное утверждение хорошо коррелирует с приведёнными экспериментами по циклированию рассматриваемого катодного материала.

Второй раздел **третьей главы** посвящен теоретическому моделированию. В данном разделе представлен выбор атомистической схемы заполнения структуры ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ , проведена оценка значений электродного потенциала, оценены значения ионной проводимости с использованием метода ВУС, ТФП, а также приведены методы машинного обучения для прогнозирования функционального поведения электродных материалов. Автор показал, что привлечение теоретического подхода позволяет конкретизировать распределение энергии активации диффузии по отдельным возможным траекториям переноса ионов лития в структуре материала и охарактеризовать пути в структуре с высоким энергетическим барьером. Также на основании полученных данных, автором выдвинуто предположение, что выявленные ограничения, как по экспериментальным, так и по теоретическим данным, позволят улучшать поведение электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$  за счёт управления его структурными параметрами, а применённый подход совместной интерпретации данных



экспериментального и теоретического исследования может быть полезен при разработке других электродных материалов.

**Достоверность** полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных теоретических и экспериментальных данных, их воспроизводимостью и применением взаимодополняющих методов исследования.

Материал работы в достаточной мере отражен в автореферате, соответствует 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.

При чтении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе встречается использование двух различных электролитов: 0,67 М раствор хлората(VII) лития  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (с объемным соотношением 7:3) (ЛИТГ 560130.001 ТУ, АО «Литий-элемент») и 1 М раствор гексафторфосфата лития  $\text{LiPF}_6$  в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната (с объемным соотношением 1:1). Однако эксперименты по оценке наиболее подходящего электролита не приведены. Чем обусловлен выбор данных электролитов?
2. В экспериментальной части описано, что механическая обработка смеси реагентов была проведена при частоте вращения водила мельницы-активатора 560 об/мин в течение 20 минут. Почему выбраны именно такие условия? Будет ли сильное различие в продуктах синтеза, если уменьшить частоту вращения до 450 об/мин, а время обработки – до 5 минут?
3. Автором установлено, что параметр решетки образца, полученного в атмосфере аргона, существенно больше, чем для образцов, полученных в воздушной атмосфере. С чем это может быть связано?
4. На рис. 20 и рис. 21 диссертации показаны СЭМ изображения и распределение частиц по размерам синтезированных катодных материалов. Исходя из полученных данных, размер частиц варьируется в широких пределах от 3 мкм до 150 мкм. Проводилось ли предварительное измельчение синтезированных катодных материалов перед подготовкой электродов?
5. При выборе атомистической схемы заполнения структуры автор указывает, что ванадат(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  имеет 52364 неэквивалентных структур, из которых случайным образом были выбраны 200 структур? Не совсем ясно, были



выбраны абсолютно любые 200 структур или это были теоретически оптимизированные структуры, имеющие наименьшую энергию решетки?

б. Несмотря на замечательные и информативные рисунки и графики, некоторые из них не переведены на русский язык. Это никак не влияет на восприятие информации, однако следует придерживаться однообразия.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают научной ценности проведенного диссертационного исследования.

### Заключение

Диссертационная работа Рыбакова К.С. выполнена на высоком научном уровне. Результаты, представленные в диссертации, являются новыми, обоснованными и, несомненно, имеют как научную, так и практическую значимость. Содержание работы позволяет отнести ее к специальности 1.4.4 – Физическая химия. Диссертация хорошо структурирована и написана доходчивым языком. Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертации.

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

Научный сотрудник, к.х.н.

Шиндров А.А.

16 мая 2024 г.

Шиндров Александр Александрович, кандидат химических наук (1.4.15 – Химия твердого тела), научный сотрудник группы материалов для металл-ионных аккумуляторов ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Контактная информация: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, +7 913 397 15 28, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

Подпись Шиндрова А.А. подтверждаю.

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

д.х.н.



Шахтшнейдер Т.П.