

ОТЗЫВ

научного руководителя

на диссертационную работу Рыбакова Кирилла Сергеевича: «Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем», — представляемой на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — Физическая химия.

Диссертационная работа Рыбакова К. С. посвящена актуальной задаче — созданию подходов к разработке электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов на основе совместного анализа результатов моделирования и экспериментального определения электрохимических характеристик.

Рыбаковым К. С. проведена совместная интерпретация теоретически и экспериментально определённых функциональных характеристик электродных материалов для метал-ионных аккумуляторов (на примере ванадата кобальта-лития — электродного материала с высоким рабочим потенциалом для литий-ионного аккумулятора). Этот подход позволил выявить ограничения и возможности материала, недоступные для определения отдельно теоретическими или отдельно экспериментальными методами. Применённый подход рекомендуется в разработке разных электродных материалов.

Другие результаты по работе — сопутствовали упомянутому основному. В частности, Рыбаков К. С. разработал методику и определил оптимальные условия термообработки, обеспечивающие получения чистой фазы LiCoVO_4 с однородным распределением частиц по размерам. С привлечением разных электрохимических методов Рыбаков К. С. определил энергию активации диффузии ионов лития, комбинацией гальваностатического циклирования и *operando* рентгенофазового анализа установил однофазный механизм функционирования материала с прогрессирующим при заряде и разряде от цикла к циклу необратимым изменением объёма элементарной ячейки. Квантово-химическая оценка электродного потенциала и изменения объёма элементарной ячейки в электродном процессе показала хорошее согласие с результатами эксперимента. Детальное моделирование ионного транспорта показало, что структура материала с высокой вероятностью может не содержать сквозных каналов миграции. Есть траектории с низкими энергетическими барьерами для миграции ионов лития, есть высокоэнергетические пути, ограничивающие перемещение ионов между областями, внутри которых пути с низкой энергией активации перемещения ионов. На этой основе выдвинута гипотеза: ограничение практически реализуемой ёмкости материала обусловлено тем, что вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера, который по достижении некоторого значения блокирует дальнейшее вовлечение.

Рыбаков К. С. предложил новый катодный материал на основе NaCoVO_4 , демонстрирующий возможность 3D-диффузии ионов натрия с низкими значениями энергии активации. Рассмотрел смешанные силикаты ($\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и сульфаты ($\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) переходных металлов и лития. В качестве наиболее приемлемых из группы электродных материалов для ЛИА выделил $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ как соединения, которые обладают самой низкой энергией активации миграции.

В работе также показал перспективность применения методов машинного обучения в приложении к ускоренной разработке электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов нового поколения. Создал программное обеспечение для обработки результатов электрохимических измерений, а также платформу с веб-интерфейсом для проведения квантовохимических расчётов на кластере Саратовского университета.

Рыбаков К. С. активно занимается научной работой с III курса бакалавриата; являлся и является исполнителем научных работ по ряду проектов, получивших поддержку РФФИ и РНФ.

Рыбаков К. С. — уверенный пользователь информационных технологий и ряда современных методов, которые применял в своей работе. Любой вопрос научной деятельности он рассматривал многосторонне, критично и системно. Смело разрабатывал, изготавливал и применял новые средства для оптимизации исследовательского процесса и решения новых задач. Предлагал собственные идеи в постановке эксперимента и проведении квантово-химических расчётов, совместной интерпретации результатов, при этом уверенно и грамотно подбирал круг консультантов для снижения риска ошибок. Его также отличают умения анализировать периодическую литературу и целостно организовать научно-исследовательскую деятельность, продуктивное внимание не только к фундаментальным научным вопросам, но и к прикладным.

Рыбаков К. С. принимал непосредственное активное участие в подготовке 15 публикаций, в том числе: 2 статей в рецензируемых научных изданиях, которые индексируются базами Web of Science и Scopus, 2 статей в российском рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК. Работа апробирована при очном участии автора на 8-ми научных мероприятиях российского и международного уровня в форме устных и стендовых докладов.

Считаю, что диссертационная работа Рыбакова Кирилла Сергеевича является завершённым систематическим исследованием. По объёму, актуальности, научной новизне и практической значимости она отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в актуальной редакции. Научно-квалификационная работа является законченной и вносящей вклад в развитие функциональных материалов металл-аккумулирующих электрохимических систем, в том числе литий-ионных систем, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — Физическая химия.

Научный руководитель

А. В. Ушаков

Ушаков Арсений Владимирович — кандидат химических наук (специальность 02.00.04 — Физическая химия), доцент кафедры физической химии Института химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус, Институт химии.
Тел. +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Подпись к.х.н. Ушакова А. В. заверяю

Учёный секретарь ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»

к.х.н., доцент



И. В. Федусенко

22.09.2023