

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 26.06.2024 г. № 12

О присуждении Рыбакову Кириллу Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24.04.2024 г. (протокол заседания № 7), диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки России № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Рыбаков Кирилл Сергеевич, 18 сентября 1995 года рождения.

В 2019 году соискатель окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»), в 2023 году окончил аспирантуру ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», работает ассистентом кафедры физической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук Ушаков Арсений Владимирович, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», доцент кафедры физической химии.

#### 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 химии и химической технологии 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;  
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, в своем положительном отзыве, подписанном Бережной Александрой Григорьевной, д.х.н., профессором, зав. кафедрой электрохимии, указала, что: «...Можно ли существенно улучшить электродные характеристики ванадата лития-кобальта за счет оптимизации формы и размера частиц? Принимает ли во внимание эти факторы какой-либо из используемых модельных подходов? ...Как может соотноситься скорость заряда/разряда  $\text{LiCoVO}_4$  с таковой для других перспективных катодных материалов. ...Термин «монотонный» не вполне корректно использовать для описания роста энергетического барьера. ...Встречаются неудачные фразы и выражения, грамматические ошибки. По актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов работа Рыбакова К.С. отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней)...»

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 15 работ, включая 4 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus. Во всех работах Рыбаков К.С. участвовал в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов и написании статей.

#### Основные работы:

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. <https://doi.org/10.3390/pr11051427>.
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. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113894>.
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. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>.
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. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>.

На автореферат диссертации поступили 6 положительных отзывов из 5 организаций. Отзыв к.ф.-м.н, ст. науч. сотр. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Кабанова А.А.: «...Термин «металл-аккумулирующие системы» ... кажется не вполне удачным... В разделе «Синтез и физико-химические свойства  $\text{LiCoVO}_4$ » утверждается, что увеличение длительности отжига соответствует благоприятному изменению соотношения между целевой и примесными фазами, однако из представленных данных ... этого не видно. В теоретической части ... рассмотрены соединения  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ , ... стабильны ли они?...». Отзыв к.х.н., зав. лаб. функциональных и электрохимически активных материалов ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН» Опры Д.П.: «Автор приводит совокупный параметр  $h^2D$ , но ... не даёт определение параметру  $h$ . Касательно рисунка 9 ... следовало пояснить, что иллюстрация ... для структуры 1. На рисунке 10 надписи ... плохо читаются...». Отзыв д.х.н., проф. кафедры «Общая и неорганическая химия» Самарского государственного технического университета Гаркушина И.К. и к.х.н., доцента той же кафедры Бурчакова А.В.: «...Обозначения ... в рисунках приведены на английском языке...». Отзыв д.х.н., проф., главного научного сотрудника Института физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Скундина А.М. и д.х.н., зав. лабораторией процессов химических источников тока Куловой Т.Л.: «...В автореферате нет указаний на патентную защиту...  $\text{LiCoVO}_4$  был испытан в составе положительного электрода только в ограниченном диапазоне рабочих потенциалов...». Отзыв д.х.н., зав. лаб. электрохимической динамики и электролитных систем ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН Ярмоленко О.В.: «...Описание рисунка 8 ошибочно отнесено к номеру 9...». Отзыв PhD, ассоц. проф. кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, зав. лаб. технологии электрохимических производств Казахского национального университета им. аль-Фараби Мальчика Ф.И. – без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области физической химии, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика получения ортованадата кобальта(II)-лития ( $\text{LiCoVO}_4$ ) на основе твердофазного метода с предварительной механической активацией;

предложен и реализован подход к совместной физико-химической интерпретации результатов определения энергии активации диффузии ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  в соответствии с данными квантово-химических и электрохимических методов;

разработана электрохимическая ячейка для проведения электрохимических и рентгенодифракционных исследований электродного материала *in situ* или *operando*;

предсказана возможность получения нового катодного материала на основе  $\text{NaCoVO}_4$  по результатам квантово-химического моделирования;

разработано программное обеспечение для обработки данных гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии, потенциостатических и гальваностатических импульсов, а также для проведения квантово-химических расчётов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс расчётных и экспериментальных физико-химических методов (метод сумм валентных усилий связи; метод функционала плотности; рентгенофазовый анализ, в

том числе *operando*; сканирующая электронная микроскопия; лазерная сканирующая микроскопия; лазерный дифракционный анализ; циклическая вольтамперометрия; гальваностатические и потенциостатические методы);

изучены характеристики транспорта ионов лития в ортованадате кобальта(II)-лития; раскрыты фундаментальные ограничения электрохимических методов, вносящие неопределенность при разработке электродных материалов;

изложена гипотеза о том, что ограничение практически реализуемой удельной ёмкости  $\text{LiCoVO}_4$  обусловлено тем, что вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана методика получения ортованадата кобальта(II)-лития ( $\text{LiCoVO}_4$ ) как катодного материала для литий-ионного аккумулятора;

разработана электрохимическая ячейка для проведения *operando* исследований электродных материалов электрохимическим и рентгенодифракционным методами;

разработано программное обеспечение, являющиеся универсальным для обработки и графического представления результатов испытаний электродов методами гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии, потенциостатического и гальваностатического прерывистого титрования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием комплекса современных независимых методов исследования и сертифицированного оборудования, показана воспроизводимость экспериментальных работ, результаты многократных измерений подвергались обработке с использованием методов математической статистики.

Личный вклад соискателя состоит в том, что он проводил кристаллохимические и квантово-химические расчёты, применял методы машинного обучения, выполнял планирование эксперимента, синтез материалов, исследование физико-химических свойств, интерпретацию и систематизацию полученных данных, участвовал в формулировании научных положений и выводов, обсуждении результатов и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Гороховский А.В.: «...В экспериментальной части ... не дает обоснование того, почему была выбрана именно эта методика синтеза LCV (*LCV — сокращ. для LiCoVO<sub>4</sub>*)... Рецепт приготовления пасты для формирования электродного материала в виде покрытия дана, но нет ее обоснования. Рентгеновские дифрактограммы на рис.18 даны только для трех из шести ... образцов. Далее идет обоснование выбора оптимального режима со ссылкой на дифрактограммы, которые отсутствуют на рисунке. Почему уточнение структуры LCV методом Ритвелда было сделано только для образца LCV-5? ...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? При описании результатов анализа композиционных покрытий ... не указано, какой вид LCV использовался... (Рис.22) ..., делается правильный вывод о том, что электрохимическое поведение таких электродных покрытий следует сопоставлять с их фазовой и морфологической однородностью. Однако ... сопоставление проводится по интегральным численным характеристикам для электродных покрытий, ... имеющих разное распределение частиц по размерам... В таблице отсутствует указание на погрешности проведенных измерений... На стр.80 автор пишет, что сопоставление данных электрохимических ... и дифракционных измерений ... с температурой и длительностью отжига позволяет заключить, что существенных корреляций между условиями синтеза и электрохимическими параметрами нет..., затем останавливается на этих отличиях. ...Определение энергии активации диффузии ... по графикам линейной зависимости с 4-мя точками (рис.25) ... ставит вопрос о том, являются ли вообще темой для обсуждения величины, экспериментальное определение которых имеет погрешность 50%...? Имеется ... вопрос и о правомерности использования термина «диффузия ионов» для процесса переноса, протекающего в электрическом поле...».

Официальный оппонент Шиндров А.А.: «В работе встречается использование двух различных электролитов... Чем обусловлен выбор данных электролитов? ...Механическая обработка смеси реагентов была проведена при частоте вращения ... 560 об/мин в течение 20 минут. Почему выбраны именно такие условия?

...Параметр решетки образца, полученного в атмосфере аргона, существенно больше... С чем это может быть связано? Проводилось ли ... измельчение синтезированных катодных материалов перед подготовкой электродов? 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 все же это были теоретически оптимизированные структуры...?».

Официальные оппоненты отметили, что высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и имеют рекомендательный характер.

Соискатель Рыбаков Кирилл Сергеевич ответил на все вопросы, задаваемые ему в ходе заседания, согласился с частью замечаний и привел собственную аргументацию относительно выбора термина «диффузия ионов», перспектив металл-аккумулирующих систем и моделирования их физико-химических параметров.

В процессе дискуссии выступили члены диссертационного совета: проф. Панкратов А.Н., проф. Казаринов И.А., проф. Черкасов Д.Г., проф. Бурмистрова Н.А. и проф. Штыков С.Н. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, даны рекомендации к дополнению результатов квантово-химических расчётов; критических замечаний высказано не было.

На заседании 26 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Рыбакову К.С. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии полианионных материалов для металл-аккумулирующих систем, а именно определения физико-химических параметров ионного транспорта в этих материалах расчётными и экспериментальными методами и взаимосвязи с их функциональным поведением.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета  
Ученый секретарь диссертационного совета



Горячева Ирина Юрьевна  
Русанова Татьяна Юрьевна

26 июня 2024 г.