

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента кандидата физико-математических наук

**Потапкина Бориса Васильевича**

на диссертационную работу **Сергеева Артема Вячеславовича**

**«Исследование процессов, протекающих на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора, методами компьютерного моделирования»**,  
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа А.В. Сергеева посвящена исследованию физико-химических процессов, протекающих в литий-воздушном аккумуляторе выполненному методами компьютерного моделирования. На сегодняшний день развитие наземного электротранспорта, беспилотных летательных аппаратов и робототехники существенно ограничивается ёмкостью доступных аккумуляторов, в связи с чем задача разработки новых типов химических источников тока является несомненно востребованной. Литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) на данный момент рассматриваются как одна из наиболее перспективных альтернатив. Создание таких аккумуляторов находится на стадии исследований и одной из наиболее актуальных задач является разработка численных моделей, описывающих физико-химические процессы, протекающие при разряде ЛВА на основе понимания их механизма. Такие модели могли бы помочь интерпретировать результаты экспериментов, обосновать и подтвердить существующие гипотезы, и в итоге ускорить разработку высокоэффективных ЛВА.

Лично автором была развита и реализована численная макрокинетическая модель, в которой учитываются все основные физико-химические процессы, протекающие в катоде ЛВА. Модель была применена для оценки важных с точки зрения практики эксплуатационных характеристик и параметров аккумулятора – вольт-амперной характеристики при разряде ЛВА, удельной энергии, оптимальной толщины электрода, структуры пор электрода. Достоверность результатов моделирования была проверена, как анализом сходимости модели при различных физически обусловленных значениях ее параметром, так и сравнением с экспериментальными данными.

Исследование системы не ограничилось макрокинетическим моделированием, а было дополнено исследованием границы раздела электрод/электролит методами молекулярной динамики. При этом особое внимание автор уделил тому, чтобы в моделировании

приблизиться к условиям, реализуемым в эксперименте значениях концентрации электролита и заряда поверхности электрода. Сочетание этих двух методов, описывающих систему на различных пространственно-временных масштабах (макроскопическом и атомный), позволило автору установить важные особенности механизма физико-химических процессов работы ЛВА, в частности, механизма образования пассивирующего слоя на электроде и предложить способ замедления пассивации.

Содержание диссертационной работы А.В. Сергеева изложено на 121 страницах текста, включая 58 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В **первой главе** приведён обзор литературы по теме диссертации. В ней описаны основные принципы работы ЛВА, существующие проблемы разработки, приведены данные о механизме восстановления кислорода в литиевых электролитах, проведен сравнительный анализ существующих экспериментальных литий-кислородных ячеек с точки зрения достигнутых в них значений ёмкости. Подробно разобраны применявшиеся ранее подходы к моделированию ЛВА. Обзор литературы является полным, в целом широко охватывает тематику диссертации, не упуская при этом важных для дальнейшей работы деталей.

Во **второй главе** детально описана разработанная макрокинетическая модель литий-воздушного аккумулятора. Приведены фундаментальные законы и предположения, на основе которых строится модель, выведена общая система дифференциальных уравнений и подробно представлены методы численной реализации модели, включая описание перехода от дифференциальных к конечно-разностным уравнениям и алгоритмов их решения. Также в главе 2 изложена методика использования в работе молекулярно-динамического моделирования.

**Третья глава** посвящена описанию и анализу результатов применения макрокинетической модели ЛВА. Рассмотрено влияние свойств электролита и параметров электрода (толщины, пористости) на разрядные характеристики ЛВА при различных значениях плотности тока разряда. Произведены оценка удельной энергии и оптимизация толщины электрода. Произведён анализ влияния распределения пор электрода по размеру на характеристики ЛВА. При этом особое внимание было уделено исследованию роли крупных макрокинетических пор, которые неизбежно присутствуют в структуре реальных электродов,

но зачастую не учитываются исследователями при моделировании или анализе экспериментальных данных. Также была найдена оптимальная объёмная доля таких пор в структуре электрода для углеродных саж наиболее часто используемых в экспериментах при изготовлении электродов.

**Четвертая глава** посвящена моделированию методами молекулярной динамики границы раздела электрод/электролит. Впервые такая граница в ЛВА была смоделирована с учётом заряда поверхности, соответствующего рабочему потенциалу электрода. Был произведён расчёт распределения концентраций реагентов и продуктов реакций вблизи поверхности электрода, т.е. в той области, где и происходят электрохимические реакции. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что вторичному восстановлению с большей вероятностью подвергнут надпероксид лития, а не надпероксид анион.

В целом выполненные в работе исследования, в частности с применением разработанной макрокинетической модели позволили сделать и обосновать два важных как для практики, так и проведения дальнейших исследований в этом направлении выводы, которые хотелось бы особенно выделить: – 1) о влиянии пор большого диаметра на эксплуатационные характеристики ЛВА, в частности, на вольт-амперную характеристику при разряде ЛВА, и 2) о необходимости использования в качестве нормировки объём или геометрическую площадь катода при оценке удельной емкости аккумуляторов, где отсутствует интеркаляция лития в материал электрода. Если первый из этих результатов указывает на новые возможности при проектировании оптимальной топологии воздухоподводящего слоя ЛВА, то, второй результат - позволяет разработать физически обоснованную методику сравнения различных перспективных аккумуляторных систем.

Особо следует отметить, что представленная работа является одним из первых в мире успешных примеров использования многоуровневого подхода, состоящего в данном случае в сочетании макрокинетического моделирования с молекулярно-динамическими методами. Именно сочетание этих двух методов, описывающих систему на различных пространственно-временных масштабах (макроскопическом и атомный), позволило автору установить важные особенности механизма физико-химических процессов работы ЛВА, в частности, механизма образования пассивирующего слоя на электроде и предложить практически интересный способ замедления пассивации.

Однако представленная работа не лишена отдельных недостатков:

- модель пассивирующего слоя, предложенная в диссертации, представляется несколько упрощенной, поскольку основана на гипотезе о линейной зависимости омического сопротивления пассивирующего слоя (продукта электрохимической реакции) от его толщины (см. с. 82 диссертации) и не учитывает ни морфологии, ни динамики изменения реальных пленок. На с. 92 автор утверждает, что «... хорошее совпадение между результатами моделирования и эксперимента достигается для серии плотностей тока (за исключением  $500 \text{ мА/см}^2$ )». Данное утверждение представляется вполне обоснованным только для медианных значений емкости ЛВА. Из Рис. 3.19 видно, что при малых (менее  $0.5 \text{ мАч/см}^2$ ) и высоких (более  $2.0 \text{ мАч/см}^2$ ) значениях емкости существует заметное систематическое расхождение между результатами расчета и эксперимента. Подобная проблема известна из практики моделирования различных типов аккумуляторов – свинцовых, никель-натрий-хлоридных и литиевых. Во всех указанных случаях улучшение сходимости расчета и экспериментальных данных достигалось за счет более детального моделирования динамики и реалистичной морфологии пассивирующего слоя на поверхности раздела электрод- раствор электролита.

- кроме того, в Главе 4 следовало бы на наш взгляд более подробно представить результаты тестирования эмпирических межатомных потенциалов, использованных автором для рассматриваемой системы, что не вполне позволяет оценить точность соответствующих расчетов методами молекулярной динамики, при том, что достоверность основных выводов, сделанных автором в этой главе не вызывает сомнений.

Однако, указанные недостатки не влияют на общую позитивную оценку работы и служат скорее пожеланиями при определении направления дальнейших исследований.

По материалам диссертационной работы А.В. Сергеева было **опубликовано 3 статьи** в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Также А.В. Сергеев представил результаты своей работы на нескольких международных научных конференциях. Это свидетельствует о достаточно высоком уровне и научной значимости полученных в диссертационной работе результатов и также их достаточной апробации. Выполненный автором анализ литературы, применённые им методы и сделанные выводы **полностью соответствуют** полученным в работе результатам. Автореферат полностью отражает основное содержание и выводы работы.

Научные результаты диссертации, а также разработанные в ней методические подходы могут быть в дальнейшем использованы для выполнения как фундаментальных, так и прикладных исследований в области разработки литий-воздушных аккумуляторов. Так, макрокинетическая модель, разработанная автором, может быть применена для объяснения результатов экспериментов по разряду прототипов ЛВА.

В целом, диссертационная работа А.В. Сергеева **полностью соответствует критериям**, предъявленным к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук в пп. 2.1-2.5 «Положении о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова» от 27.10.2016 г., и является научно-квалификационной работой, в которой методами компьютерного моделирования исследованы физико-химические процессы, протекающие на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора. Диссертационная работа Сергеева А.В. «Исследование процессов, протекающих на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора, методами компьютерного моделирования» соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» по физико-математическим наукам. Результаты работы вносят весомый вклад в понимание механизма реакции и зависимости разрядных характеристик ЛВА от параметров электрода и электролита. А.В. Сергеев, безусловно, **заслуживает присвоения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».**

Официальный оппонент:

Заместитель руководителя по научной работе  
отделения плазменных технологий ККФХТ,  
Кандидат физико-математических наук



Потапкин Борис Васильевич

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"  
(НИЦ "Курчатовский институт")

Почтовый адрес: 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Тел.: +7 (499) 196-7362

e-mail: [Potapkin\\_BV@nrcki.ru](mailto:Potapkin_BV@nrcki.ru), [potapkin@kintechlab.com](mailto:potapkin@kintechlab.com)

<http://www.nrcki.ru>

Подпись Б.В. Потапкина заверяю.

Главный учёный секретарь НИЦ "Курчатовский институт"

Кандидат физико-математических наук



С.Ю. Стремоухов