

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Рыбакова Кирилла Сергеевича  
«Моделирование функционального поведения полинионных материалов для металлоаккумулирующих систем», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.4. – Физическая химия

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) крайне востребованы в самых разнообразных областях технологий, а важность создания ЛИА была отмечена Нобелевской премией по химии. Однако, несмотря на значительный прогресс в технологиях ЛИА, актуальны вопросы снижения стоимости, повышения эффективности и безопасности электрохимических систем хранения энергии. Решение указанных задач состоит в поиске и применении новых материалов для ЛИА и в переходе к новым, так называемым «пост-литиевым» аккумуляторам, в частности к натрий- и калий-ионным аккумуляторам, коммерциализация которых уже началась. Таким образом, актуальность темы диссертации Рыбакова К.С. не вызывает вопросов.

Диссертация посвящена получению и исследованию электрохимических свойств катодного материала для литий-ионных аккумуляторов - ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ , а также его аналогов для натрий- и калий-ионных аккумуляторов  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ . Также теоретически были исследованы некоторые силикаты  $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) и сульфаты  $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Zn}$ ) переходных металлов лития. Как следует из автореферата диссертации, при выполнении работы К.С. Рыбаков разработал способ получения  $\text{LiCoVO}_4$  методом твердофазного синтеза с предварительной механической активацией смеси исходных веществ, а также определил параметры массопереноса ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  при температурах от 10°C до 40°C и установил энергию активации диффузии ионов лития.

В работе использован комплексный подход к исследованию  $\text{LiCoVO}_4$ , сочетающий в себе как экспериментальные методы исследования, так и расчеты, выполненные на современном уровне. Указанный комплексный подход позволил установить причину ограничения практически реализуемой ёмкости  $\text{LiCoVO}_4$  (около 1/3 от теоретической), которая заключается в том, что диффузия значительной части ионов лития требует преодоления высокого энергетического барьера.

Теоретические методы также были успешно применены для исследования диффузии в  $\text{NaCoVO}_4$ ,  $\text{KCoVO}_4$ , а также в двух классах полинионных материалов на основе силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ ) лития ( $\text{Me} = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Zn}$ ). В качестве наиболее перспективных материалов для ЛИА выделены  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ , так как они обладают низкими энергиями активации миграции 0.65 эВ и 0.83 эВ, соответственно.

Представленные результаты в значительной степени являются новыми и актуальными, в том числе с практической точки зрения. Стиль изложения в автореферате четкий и ясный. Основные результаты работы опубликованы в четырех научных статьях, две из которых – в международных журналах «Processes» и «Journal of Electroanalytical Chemistry», а две – в журнале

«Электрохимическая энергетика» (входит в перечень научных изданий ВАК). Также полученные результаты были представлены в виде докладов на конференциях.

По автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1. Термин «металл-аккумулирующие системы», используемый в названии диссертации, кажется не вполне удачным. Более устоявшимся является термин «металл-ионные аккумуляторы».

2. В разделе «Синтез и физико-химические свойства LiCoVO<sub>4</sub>» утверждается, что увеличение длительности отжига соответствует благоприятному изменению соотношения между целевой и примесными фазами, однако из представленных данных (рисунок 1) этого не видно.

3. В теоретической части работы рассмотрены соединения NaCoVO<sub>4</sub> и KCoVO<sub>4</sub>, которые были реконструированы из структуры LiCoVO<sub>4</sub> путем замены лития на Na или K, соответственно. Если это новые, ранее не исследованные и не синтезированные соединения, то возникает вопрос – стабильны ли они? Какие критерии стабильности были проверены?

Данные замечания не снижают общую положительную оценку работы, выполненной К.С. Рыбаковым. По актуальности, новизне и уровню полученных результатов данная диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ (от 24.09.2013г. №842) в отношении кандидатских диссертаций, а ее автор – Кирилл Сергеевич Рыбаков заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Старший научный сотрудник МНИЦТМ при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

к.ф.-м.н.

(01.03.02 – астрофизика и звездная астрономия)

Кабанов Артем Анатольевич

Международный Научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Тел.: 8 (846) 335-67-98; e-mail: artkabanov@mail.ru

«10» июня 2024 г.

Подпись Кабанова А.А. заверяю:



Подпись

Садовская Н.И.

Кабаново А.А.

Садовская Н.И.