

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Рыбакова Кирилла Сергеевича

«Моделирование функционального поведения полианионных материалов для металл-аккумулирующих 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  $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфаты  $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 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  $10^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$  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 полианионных материалов на основе силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ ) лития ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ). 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

