ОТЗЫВ

официального рецензента на диссертационную работу

Рахимовой Айнуры Кайратовны

на тему «Микроволновый синтез, изучение структуры и электрохимических характеристик $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для литий ионных батарей»,

представленную на соискание степени доктора философии (Ph.D)

по специальности: «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами.

Диссертационная работа Рахимовой Айнуры Кайратовны посвящена актуальной в настоящее время теме – созданию и изучению материалов для химических источников тока, а именно для литиевых батарей, которые отличаются высокоэффективными электрохимическими характеристиками и возможностью многократной перезарядки.

Известно, что электродные материалы литий-ионных аккумуляторов чаще всего лимитируются показателями катодного материала, поэтому работы, связанные с синтезом и совершенствованием катодных материалов, к которым относятся фосфатные соединения поливалентных металлов, являются актуальными и перспективными.

Значительную роль в работе химических источников тока на основе литиевых соединений, в том числе для использования в литий-ионных батареях, играют катодные материалы на основе литированного фосфата железа – $LiFePO_4$, синтез которого отличается простотой, дешевизной и высокими электрохимическими характеристиками. Катодный материал на основе $LiFePO_4$ отличается высокой стабильностью при циклировании, довольно значительной теоретической емкостью (170 мА·ч/г) и экологической безопасностью.

Основные исследования, связанные с разработкой катодного материала на основе $LiFePO_4$, посвящены выбору метода синтеза $LiFePO_4$, связующего материала, электропроводящей добавки и метода изготовления литий-ионных батарей на основе $LiFePO_4$.

Настоящая работа посвящена разработке перспективного метода синтеза катодного материала на основе $LiFePO_4$ – микроволнового, что подчеркивает значимость и актуальность направления исследований, выбранного Рахимовой Айнурой Кайратовной. В работе выполнен обширный обзор существующих методов синтеза $LiFePO_4$, показано, что одним из наиболее перспективных методов может быть микроволновой синтез этого материала, так как ускоряются и улучшаются процессы структурообразования композиционного материала, практически исключается возможность окисления железа, что способствует улучшению электронной и ионной проводимости синтезируемого материала.

К основным факторам, оказывающим значительное влияние на электрохимические характеристики получаемого катодного материала, относятся наличие в составе $LiFePO_4$ ионов трехвалентного железа, выбор абсорбера, пригодного для синтеза этого соединения, способность $LiFePO_4$ к

интеркаляции/деинтеркаляции, дисперсность и морфология поверхности $LiFePO_4$, способ введения в композицию электропроводящей добавки и т.д.

В настоящей диссертационной работе рассмотрены факторы, оказывающие влияние на структурные и электрохимические свойства получаемого $LiFePO_4$ в процессе его синтеза, что является наиболее значимым и актуальным в направлении исследований, выбранным докторантом Рахимовой Айнурой Кайратовной.

Диссертационная работа имеет тесную связь с общенаучными и общегосударственными программами, т.к. выполнена в рамках следующих проектов грантового финансирования МОН РК:

– «Разработка способа получения нового катодного материала на основе допированного $LiFePO_4$, для литий-ионного аккумулятора из сырья Казахстана» (2015-2017 г.г.);

– «Разработка технологий синтеза активной массы и изготовление катода литий-ионного аккумулятора» (2015-2017 г.г.).

Кроме того, работа отвечает долгосрочной Государственной Программе развития Республики Казахстан по разработке и созданию химических источников тока и относится к одному из перспективных направлений развития нашего государства.

2. Научные результаты и их обоснованность.

К наиболее существенным научным результатам, полученным диссертантом, следует отнести следующие 4 положения:

1) синтез прекурсоров – солей фосфата железа (II) и фосфата лития – требуемой дисперсности в зависимости от pH и температуры раствора;

2) использование жидких абсорберов и растворов солей лития для повышения эффективности синтеза $LiFePO_4$ микроволновым методом;

3) определение влияния на микроволновой синтез $LiFePO_4$ дисперсности исходных реагентов и степени их гомогенизации;

4) микроволновой синтез $LiFePO_4$, в ходе которого получается катодный материал, обладающий электрохимическими характеристиками, близкими к теоретическим.

В результате исследований, выполненных докторантом, разработана методика синтеза прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и Li_3PO_4, методика микроволнового синтеза $LiFePO_4$, изучено влияние абсорберов на процесс синтеза $LiFePO_4$, изучены структурные и электрохимические характеристики катодного материала на основе $LiFePO_4$, синтезированного микроволновым методом.

Представленные в работе научные результаты являются достоверными и обоснованными, поскольку опираются на теоретические сведения в области синтеза катодных материалов для химических источников тока, подкреплены приведением результатов физико-химических анализов, доказывающих справедливость и аргументированность выводов, и результатов испытаний электрохимических свойств полученных электродов, которые показали высокие емкостные показатели материала и пригодность к его использованию в литий-ионных батареях. Результаты имеют необходимое метрологическое обеспечение.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Результаты 1-го положения достоверны и обоснованы, так как:

– выбор метода синтеза прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и Li_3PO_4 основан на литературных сведениях и экономической целесообразности процесса;

– свойства полученных прекурсоров изучены с привлечением методов электронной микроскопии и рентгенофазового анализа;

– методом электронной микроскопии полученных в результате синтеза методом осаждения образцов $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ доказано, что форма кристаллитов зависит от условий получения прекурсора, но во всех случаях отмечается наличие отдельных беспорядочно сросшихся пластин и довольно развитая поверхность получаемого осадка. Показано, что размеры и структура частиц в полученных образцах зависят от выбора исходных веществ и метода синтеза, pH осаждения и продолжительности их хранения. Доказано, что нанодисперсный (~500 нм) осадок $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ образуется при использовании в качестве исходных веществ сульфата железа (II) и двенадцативодного гидрофосфата натрия при поддержании с помощью раствора 2 моль/л гидроксида калия pH осаждения около 8 и температуре осаждения 70 °С;

– методом электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что фосфат лития, синтезируемый из фосфорной кислоты и гидроксида лития, представляет собой осадок аморфной структуры, не содержит примесей кислых солей фосфата лития и является пригодным для дальнейшего синтеза $LiFePO_4$ без дополнительного измельчения и очистки.

Результаты 2-го положения достоверны и обоснованы, поскольку:

– обоснованно выбраны абсорбер (вода) и температура для реализации микроволнового синтеза $LiFePO_4$, что подтверждено регистрацией микроволновой мощности от температуры при использовании разных абсорберов и условий синтеза;

– обоснование выбора абсорбера и температуры синтеза подтверждено рентгенофазовым методом, который показал, что только при участии в синтезе $LiFePO_4$ воды и температуре выше 120 °С происходит образование искомого продукта;

– методом рентгенофазового анализа доказано и обосновано, что из рассматриваемых в работе прекурсоров лития только соль лития Li_3PO_4 пригодна для получения $LiFePO_4$ методом микроволнового синтеза. Замена прекурсора Li_3PO_4 на LiCl вне зависимости от условий реализации синтеза $LiFePO_4$ не приводит к образованию целевого продукта.

Результаты 3-го положения достоверны и обоснованы, поскольку подтверждены методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, в частности показано, что предварительное измельчение исходных продуктов и их гомогенизация приводит в ходе микроволнового синтеза к образованию более однородного по структуре и составу $LiFePO_4$.

Результаты 4-го положения достоверны и обоснованы, так как гальваностатическим методом показано, что:

– достигаемая удельная разрядная емкость получаемого катодного материала на основе $LiFePO_4$, синтезированного микроволновым методом, составляет около 160 мА·ч/г (90 % от теоретической величины);

– цикличность использования получаемого катодного материала на основе $LiFePO_4$, синтезированного микроволновым методом, показала более высокие результаты по сравнению с известным образцом LFP(C10) – удельная разрядная емкость полученного материала падала после 85 циклов со 160 до 125 мА·ч/г, в то время как для LFP(C10) падение емкости наблюдалось со 150 до 90 мА·ч/г.

Таким образом, достоверность и обоснованность основных научных результатов исследований и выводов, сформулированных в диссертационной работе, обеспечиваются привлечением современных теоретических основ электрохимии, физико-химических и электрохимических методов исследований.

Полученные результаты исследований имеют удовлетворительную корреляцию с литературными данными.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Результат 1 является новым, поскольку впервые установлено, что свойства синтезируемых прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и Li_3PO_4 зависят от условий их получения и отвечают требованиям, предъявляемым к исходным материалам для синтеза $LiFePO_4$.

Результат 2 является новым, так как впервые показано, что в качестве абсорбера для микроволнового синтеза $LiFePO_4$ может служить только вода, причем свойства получаемого $LiFePO_4$ зависят от ее количества, вводимого в процессе синтеза.

Результат 3 является новым, так как впервые показано, что степень однородности и дисперсности прекурсоров влияет на качество получаемого методом микроволнового синтеза катодного материала $LiFePO_4$.

Результат 4 является новым, так как впервые показано, что разработанная методика микроволнового синтеза $LiFePO_4$ из предварительно синтезированных прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и Li_3PO_4 с использованием в качестве абсорбера воды позволяет получить катодный материал с высокой удельной разрядной емкостью (160 мА·ч/г) и хорошими результатами при цикличности его использования.

Косвенно новизна полученных результатов подтверждается их публикацией в 4 журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК, 1 журнале, входящем в базу данных Tomson Reuters Web of Science и участием в 3 международных конференциях и конгрессах.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов.

Полученные в работе научные результаты направлены на решение актуальных научных задач по повышению эффективности синтеза $LiFePO_4$ и изучению свойств получаемых катодных материалов на основе $LiFePO_4$. Полученные результаты позволяют сократить время на синтез $LiFePO_4$, уменьшить содержание в получаемом железо-литиевом фосфате ионов Fe (+3), что способствует увеличению эффективности синтеза железо-литиевого фосфата и процесса получения катода на основе $LiFePO_4$ в целом, кроме того такой метод

синтеза способствует росту стабильности получаемого катода, что подтверждено испытаниями электрохимической емкости электрода при его циклировании.

6. Замечания и предложения по диссертации.

По работе имеются следующие замечания и пожелания:

1) название главы 3 не совсем соответствует ее содержанию – название говорит о том, что глава посвящена получению прекурсоров, фактически же в ней рассматривается не только получение прекурсоров, но и синтез катодного материала $LiFePO_4$. Следовало бы разделить главу на 2, одна из которых была бы посвящена получению прекурсоров и изучению их свойств, а вторая – непосредственно синтезу катодного материала, получению катода и изучению свойств катодного материала и катода;

2) отмечено, что при синтезе $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ образуются кристаллиты различного цвета и оттенков, высказаны предположения о причинах их возникновения, но обоснования и доказательств выдвинутых гипотез не приведено;

3) для большей обоснованности влияния температуры предварительной выдержки при синтезе катодного материала $LiFePO_4$ следовало бы привести термогравиметрические и ИК-спектроскопические исследования образцов, которые бы показали, действительно ли полностью удалена вода из образцов при высокотемпературной выдержке;

4) имеются замечания по оформлению. Приведу некоторые из них:

– в вводной части главы 3 значится, что она посвящена синтезу прекурсора $FePO_4 \cdot 2H_2O$, фактически же глава посвящена синтезу двух других прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и Li_3PO_4 и самого катодного материала $LiFePO_4$;

– на рисунке 34 не указано, каким условиям синтеза соответствуют снимки полученных образцов $LiFePO_4$;

– на рисунке 42 название рисунка не соответствует приведенному названию оси абсцисс;

– на рисунке 45 нет наименования осей координат вообще;

– в работе имеются опечатки, грамматические ошибки и стилистические неточности.

В то же время, представленные замечания не умаляют достоинства работы и не затрагивают ее основных положений, выводов и научных результатов.

7. Соответствие содержания диссертации в рамках требований Правил присуждения степеней.

Основные положения, результаты и выводы диссертации в достаточном объеме опубликованы в 8 научных работах: 1 статья в рецензируемом научном журнале по базе Thomson Reuters с ненулевым импакт-фактором; 4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 3 доклада в материалах международных конференций и конгрессов.

Исходя из вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа «Микроволновый синтез, изучение структуры и электрохимических характеристик $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для литий ионных батарей» выполнена с соблюдением принципов самостоятельности,

внутреннего единства, научной новизны, достоверности и практической значимости, что полностью соответствует требованиям «Правил присуждения ученых степеней», а ее автор – **Рахимова Айнура Кайратовна** – за решение приоритетной задачи в области химических источников тока – разработку методики синтеза и изучение электрохимических характеристик катодного материала на основе $LiFePO_4$ – заслуживает присуждения степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ».

Официальный рецензент,
к.т.н., ассистент-профессор
кафедры "Металлургические процессы,
теплотехника и технологии
специальных материалов"
Satbayev University _____ Усольцева Г.А.

Заверяю:
Проректор по научно-образовательной
деятельности, главный ученый секретарь
УС НАО Satbayev University _____ Наурызбаева Д.К.