# РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу Рахимовой Айнуры Кайратовны на тему «Микроволновой синтез, изучение структуры и электрохимических характеристик $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072000-Химическая технология неорганических веществ»

**Актуальность темы.**

Диссертационная работа Рахимовой А.К. посвящена одному из самых актуальных направлений современной электрохимии - разработке новых катодных материалов для литий-ионных батарей. Тема диссертационной работы, несомненно, актуальна, так как исследования литий-ионной технологии является предметом интенсивных исследований у нас в стране и за рубежом. Стратегия инновационно-индустриального развития Республики Казахстан ставит на современном этапе перед учеными, технологами ряд задач, решение которых направлено на разработку новых прорывных технологий, синтеза, конструирования ит.д. Проблема хранения и использования в сети возобновляемой энергии по-прежнему не теряет своей актуальности. Для ее решения создаются различные батареи, аккумулирующие электроэнергию за счет как твердых, так и жидких электролитов. Не прекращаются научные исследования, сосредоточенные на поиске новых эффективных накопителей энергии, одними из которых являются литиевые источники энергии. В перезаряжаемых литий-ионных батареях одним из ключевых компонентов является катодный материал, который в основном и определяет электрохимические показатели батареи. В мире уделяется повышенное внимание исследованиям альтернативных источников энергии, повышению эффективности традиционных методов получения энергии, но исследования в области средств хранения и передачи энергии - аккумуляторных батарей - является приоритетным направлением современной электрохимии и электрохимической инженерии. Как известно, одним из индикаторов актуальности направления исследований является объем инвестиций в данную область. Объём средств, инвестированных в мире в научную работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов. Наряду с этим себестоимость их производства постоянно падает, а проблемы с безопасностью применения успешно решаются.

Современные нанотехнологии открывают новые перспективы - уменьшение размера частиц активного материала электродов до сотен и даже десятков атомных слоёв, что позволяет существенно улучшить их транспортные характеристики и добиться практически моментального (за несколько минут) заряда аккумуляторной батареи. К преимуществам наноструктурированных катодных материалов относятся высокая удельная разрядная емкость, электрохимическая стабильность, превосходная циклируемость, дешевизна и экологическая безопасность.

Поэтому синтез и исследование наноструктурированных катодных материалов для литий-ионных батарей является актуальной задачей.

В распространенных коммерческих ЛИА в качестве катодного материала используется хорошо зарекомендовавший себя материал на основе феррофосфата лития со структурой оливина. Это недорогой экологически безопасный и химически достаточно стабильный материал, обладающий конкурентоспособными энергозапасающими характеристиками. Однако он имеет достаточно низкую электронную проводимость, что приводит к необходимости постоянного поиска путей решения этой проблемы и упрощения процесса синтеза.

В данной работе представлены существующие методы синтеза катодного материала $LiFePO_4$. Основной уклон сделан на рассмотрение микроволнового метода синтеза и комбинированных методов, связанных с микроволновым воздействием.

Для получения катодного материала $LiFePO_4$ существует разнообразное количество методов синтеза, благодаря которым можно контролировать, размер частиц, морфологию, упорядоченность кристаллической структуры, которые существенно влияют на электрохимические показатели. Основная трудность заключается в совмещении всех перечисленных факторов при выборе метода синтеза. С помощью некоторых методов уже возможно синтезировать данный материал с практически придельными электрохимическими характеристиками, тем не менее, существует потребность в новых методах синтеза, которые способны уменьшить потребление энергии, сократить количество операций и их время, а соответственно и уменьшить стоимость конечного продукта. В качестве альтернативы коммерциализованным высокотемпературным методам синтеза может служить синтез с помощью микроволнового воздействия и его комбинации с гидротермальным и механохимическим методами. В данных методах не используется высокотемпературное воздействие, а время микроволнового облучения может составлять до 5 минут в отличие от твердотельных методов, где время термической обработки варьируется от 5 до 24 часов. Однако требуется оптимизация и усовершенствование существующих микроволновых методов синтеза для введения их в крупномасштабное производство.

Микроволновой синтез способен обеспечить быстрый и равномерный нагрев компонентов за счет процесса саморазогрева, основанного на прямом поглощении микроволового излучения. Микроволновой синтез позволяет синтезировать $LiFePO_4$ за более короткое время с меньшим потреблением энергии относительно температурных методов синтеза. Лимитирующим фактором в данном синтезе является выбор прекурсоров, способных поглощать СВЧ излучение.

Работа выполнялась в рамках государственного грантового финансирования:

1) 4186/ГФ4 «Разработка способа получения нового катодного материала на основе допированного $LiFePO_4$, для литий-ионного аккумулятора из сырья Казахстана» 2015-2017г.г.

2) 0139/ПЦФ «Разработка технологий синтеза активной массы и изготовление катода литий-ионного аккумулятора» 2015-2017г.г.

**2. Научные результаты и их обоснованность**

К наиболее значимым научным результатом, полученным диссертантом, следует отнести следующие положения:

1. Получены фосфатные прекурсоры $Li_3PO_4$ и $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и идентифицированы с использованием экономически выгодного и перспективного метода.
2. Определены оптимальные условия получения $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ исследовано влияние pH и температуры электролита на осаждение $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.
3. Определены оптимальные условия синтеза получения $LiFePO_4$, разработана лабораторная установка для получения $LiFePO_4$ из бытовой микроволновой печи.
4. Разработана новая методика определения температуры непосредственно во время СВЧ синтеза.
5. Определено влияние на синтез микроволновых твердых и жидких абсорберов и найден наиболее оптимальный микроволновой абсорбер вода.
6. Определены структурные и электрохимические характеристики полученного $LiFePO_4$. Получена емкость близкая к теоретическому значению 170 мАч/г.
7. Диссертантом установлено, что разработанный метод является перспективным для получения нового, дешевого, экологически чистого катодного материала для химических источников тока, использующихся в различных приложениях, вплоть до электрического транспорта.

Структура диссертационной работы традиционна и состоит из введения, трех глав, посвященных изложению и обсуждению полученных автором экспериментальных и литературных данных, заключения, выводов и списка литературы 159 наименований зарубежных и отечественных первоисточников. Работа изложена на 103 страницах, содержит 67 рисунка и8 таблиц.

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

Достоверность полученных в диссертационной работе данных обеспечивается их получением с помощью комплекса современных физико-химических методов исследования. Представленные в работе результаты хорошо согласуются между собой. Экспериментальные данные, полученные соискателем достоверны и не вызывают никакого сомнения, так как в работе обеспечена статистическая воспроизводимость данных, погрешность которых находится в допустимых для каждого метода пределах. Таким образом,

выводы и заключение по диссертационной работе обоснованы и базируются на достоверных экспериментальных данных, а также учитывают новейшие достижения и положения электрохимии и принципы литий-ионной технологии.

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

Автором работы впервые разработаны оптимальные условия получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров на бытовой микроволновой печи, который обладает емкостью 165 мАч/г близкое к теоретической емкости.

5. **Практическая и теоретическая значимость научных результатов**

Приведенные в диссертационной работе результаты направлены на решение актуальной научной задачи – разработке нового типа катодных материалов для литий-ионных батарей, синтезированных удобным и экономически выгодным микроволновым методом. Влияние твердых и жидких абсорберов на процесс, определение влияния pH среды и температуры раствора получения $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ представляют значительный теоретический интерес. Исследование электрохимических характеристик и физико-химических свойств созданных материалов вносит определенный вклад в теорию и практику литий-ионной технологии.

Ценность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы в области получения $LiFePO_4$ на основе фосфатных прекурсоров микроволновым методом найдут применение в получении коммерческого катодного материала для ЛИА.

6. **Замечания, предложения по диссертации**

По оформлению и содержанию диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. Было бы правильно более подробно предоставить и описать электрохимические испытания синтезированного катодного материала LiFePO4. Предоставить больше результатов электрохимических исследований (удельную емкость, профили зарядки-разрядки, уровень поляризации, необратимость емкости, циклируемость, данные циклической вольтамперограммы, степень разряженности (импедансометрия) и т.д.). Предоставлен только лишь Рисунок 64 – Гальваностатическая зарядно-разрядная кривая образца С / 10 в течение 10 циклов и Рисунок 66- Срок службы электродов при токе С/10.
2. Следует уделить особое внимание поиску и анализу использованных источников за последние 5 лет.
3. В работе часто встречаются грамматические и стилистические ошибки.

Указанные недостатки и вопросы не снижают основных достоинств диссертационной работы, которая отличается научной новизной и

практической значимостью и вносит определенный вклад в теорию и практику разработки литий-ионных батарей.

7. **Соответствие с содержанием диссертации в рамках требований Правил присуждения ученых степеней.**

Диссертационная работа «Микроволновой синтез, изучение структуры и электрохимических характеристик $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для литий-ионных батарей» посвященная оптимизации микроволнового синтеза $LiFePO_4$ из фосфатных прекурсоров, по своей актуальности, научной новизне, объёму полученных результатов, теоритической и практической значимости полностью соответствует требованиям «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН Республики Казахстан, а ее автор, Рахимова Айнура Кайратовна, заслуживает присуждения степени доктора философии PhD по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

ТОО «Thrane Teknikk» (Транe Текникк),
Технический эксперт, Ph.D Жумабаева Д.С.