

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.04. РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 9/22
решение диссертационного совета
от 16 июня 2022 г., протокол № 3

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Йе Ко Ко Хтуну, представившего диссертационную работу на тему «Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов» по научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Принята к защите 12 мая 2022 г, протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.04. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 14 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 17 ОД от 03 февраля 2022 г.

Соискатель Йе Ко Ко Хтун 09 февраля 1991 года рождения, в 2016 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 0608861, регистрационный номер 16, дата выдачи 06 июня 2016 года.

В 2020 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». В настоящее время является соискателем ученой степени кандидата наук без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе. Временно не работает.

Справка об обучении выдана Российским химико-технологическим университетом имени Д.И. Менделеева в 2021 году.

Диссертация выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель – кандидат химических наук Жуков Александр Васильевич, гражданин Российской Федерации, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Макаров Николай Александрович, гражданин Российской Федерации, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

кандидат химических наук Печень Лидия Сергеевна, гражданин Российской Федерации, научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10 научных работах (объем 48 с.), опубликованных соискателем, в том числе 3 в публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Результаты работы апробированы на 6 международных и 1 всероссийской конференциях. В публикациях по теме диссертационной работы представлены результаты исследования по синтезу порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов и изучению их свойств. Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 60% и заключается в непосредственном участии в проведении экспериментов, анализе данных, обсуждении полученных результатов и написании текста работ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Alexander V.Zhukov, Svetlana V.Chizhevskaya, Aleksei O.Merkushkin and **Ye Ko Ko Htun**. Kinetic analysis of the second stage of the solid-phase synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from a mechanically activated mixture of rutile and lithium carbonate // Solid State Ionics. 2020. V. 357. № 115440. P. 1-10. (Web of Science, Scopus)
2. Жуков А.В., Чижевская С.В., Стюф Э.А., **Йе Ко Ко Хтун**. Синтез наноструктурированного порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ глицин-нитратным и модифицированным 16 глицин-нитратным методами // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 865- 872. (Web of Science, Scopus)
3. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Йе Ко Ко Хтун**, Кузьмина А.А. Интенсификация твердофазного синтеза пентатитаната лития // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 4. С. 52-57. (Chemical Abstracts).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв **официального оппонента**, доктора технических наук (05.17.11 Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов), профессора, заведующего кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Макарова Николая Александровича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. В работе отсутствует обоснование выбора для синтеза пентатитаната лития твердофазным методом более высокотемпературной модификации TiO_2 – рутила вместо анатаза.
2. Из текста диссертации не понятно, почему образцы, полученные твердофазным методом (Глава 3) при токовой нагрузке 5С имеют удельную ёмкость около 125 мАч/г (рис. 3.29), тогда как полученные модифицированным глицин-нитратным методом (рис. 4.33) – на порядок меньше (около 10 мАч/г).
3. Теоретическая удельная ёмкость пентатитаната лития составляет 175 мАч/г. В главе 4 обсуждаются образцы, ёмкость которых превышает это значение, однако в тексте диссертации отсутствуют комментарии, объясняющие этот факт.
4. Масштаб некоторых рисунков (напр. 3.19, 4.23) затрудняет их восприятие; в тексте диссертации и автореферате присутствуют опечатки и описки.

В заключении указано, что диссертационная работа Йе Ко Ко Хтуна соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них» и соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидат наук, а её автор – Йе Ко Ко Хтун – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

2. Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.04 Физическая химия), научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук **Печень Лидии Сергеевны.** Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. На рис. 3.14 (верх) приведены данные о влиянии длительности механоактивации на количество фазы $Li_4Ti_5O_{12}$, в том числе при температуре изотермической выдержки (ИВ) 800°C (2ч). Можно видеть, что при времени механоактивации 60 мин, кривая не выходит на 100% фазы $Li_4Ti_5O_{12}$. В то же время на рис. 3.24 (слева, низ) при той же температуре после 30 мин ИВ получается монофазный продукт, а точка при 120 мин ИВ отсутствует на кривой. Можно ли сказать, что эта разница лежит в пределах погрешности определения количества фаз?
2. В разделе 3.5 по тексту и в подписях к рисункам не отмечено, данные для какой температуры выдержки материалов приведены. Также в этом разделе встречаются обозначения образцов (например, LTO-30, LTO-60), которые не расшифровываются по тексту.
3. В разделе 4.2 приведены данные по синтезу материалов с допантами (Zr, La, Mn, Al). Чем был обоснован выбор именно этих элементов в качестве допантов?

4. Чем можно объяснить более высокие значения удельной емкости материала, допированного марганцем, по сравнению с исходным и другими допированными материалами?

В заключении указано, что диссертационная работа Йе Ко Ко Хтуна соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них» и соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Йе Ко Ко Хтун, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

3. Отзыв **ведущей организации**, федерального государственного бюджетного учреждения науки, Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук». Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. Согласно полученным данным, добавки алюминия, циркония и лантана оказали отрицательное влияние на электрохимические свойства порошков ПТЛ, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом. Однако, согласно литературным данным, приведенным в литературном обзоре, введение этих элементов, наоборот, может способствовать увеличению электрохимических характеристик материала. В тексте диссертации отсутствует сравнение полученных данных с литературными.
2. Синтезированные модифицированным глицин-нитратным методом образцы ПТЛ обладали высокой удельной ёмкостью при 0,5С, но очень низкой при 10С, в отличие от порошков, синтезированных твердофазным методом. Автор в тексте диссертации не дает объяснения этому факту.
3. В диссертации не указано: материал мельничных барабанов, стартовая газовая среда, объем заполнения мельничных барабанов шарами.
4. Нет данных о фактическом загрязнении (или его отсутствии) измельчаемого материала материалом мелющей среды в ходе механической активации; не указана конкретно, какая модель мельницы использована в работе: Р-5/4 или Р-5/2.
5. В тексте диссертации и автореферате присутствуют опечатки.

В заключении отмечено, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения в курсах по химии твердого тела, химии и технологии редких элементов в РХТУ им. Д.И. Менделеева, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете и др., а также для внедрения в научных организациях и предприятиях атомной отрасли. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и

радиоактивных элементов по направлению исследований «Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них» и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Йе Ко Ко Хтун заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Отзыв рассмотрен и одобрен на Ученом совете Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» 17 мая 2022 г. (протокол № 8). Отзыв подписан доктором технических наук, профессором, заместителем директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Николаевым Анатолием Ивановичем и утвержден членом-корреспондентом Российской академии наук, генеральным директором Кольского научного центра Российской академии наук Кривовичевым Сергеем Владимировичем.

4. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории высокочистых галогенидных материалов для оптики Отделения особо чистых веществ и монокристаллов Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности Гиредмет» **Зараменских Ксении Сергеевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. На странице 14 указано, что “...Начальная необратимая ёмкость материала составила 380 мА·ч/г при 0,2С. При 0,5С материал продемонстрировал стабильную работу и имел ёмкость 200 мА·ч/г...”. Указанные значения превышают теоретическую удельную ёмкость для пентатитаната лития. В автореферате не приводятся объяснения этому факту.
2. На ряде рисунков (в частности, 10 и 13) выбран не оптимальный для отображения результатов масштаб, что затрудняет восприятие данных.

5. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, начальника научно-исследовательского отдела Общества с ограниченной ответственностью «Корпорация по Ядерным Контейнерам» **Никулиной Ульяны Сергеевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. К недостаткам можно отнести отсутствие в автореферате информации об эталонных характеристиках получаемых порошков (гранулометрический, морфологический состав, удельная поверхность порошков и т.п.), к которым следовало стремиться в процессе соответствующих синтезов.
2. По тексту автореферата диссертации встречается несколько опечаток.

6. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора, профессора кафедры технологии керамики и наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Косенко Надежды Федоровны**. Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. Желательно было бы привести уравнения реакций между нитратным окислителем и органическими восстановителями, в том числе и смешанного состава.
2. Какую часть исходного восстановителя (глицина) автор заменил лимонной кислотой? Проводились ли эксперименты с полным замещением глицина лимонной кислотой?

7. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора, заместителя генерального директора по науке – научного руководителя Общества с ограниченной ответственностью «Глобал СО» **Десятова Андрея Викторовича**. Отзыв положительный. Имеется замечание:

1. Необходимо отметить отсутствие данных по удельному электрическому сопротивлению синтезированных образцов, что является важным параметром для электродных материалов.

8. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора кафедры Химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МИФИ» **Софронова Владимира Леонидовича** и кандидата химических наук, доцента той же кафедры **Муслимовой Александры Валерьевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. Некоторая неполнота в обозначениях на рисунках затрудняет восприятие информации: например, на первом графике на рисунке 3 было бы нагляднее подписать над ДТА-кривой соответствующие величины τ_{MA} (хотя бы кривые, полученные для смесей с $\tau_{MA} = 1$ и 120 мин); на рисунке 2 одна из кривых не подписана;
2. В тексте автореферата не указано, каким образом было выбрано соотношение Li:Ti в шихте перед механообработкой;
3. Каким образом было определено, что при увеличении $\tau_{MA} > 60$ мин образуются «более жесткие» агрегаты (с. 10)?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области химии и технологии редких и радиоактивных элементов и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– разработаны методики синтеза порошков пентатитаната лития, основанные на твердофазном методе из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила, и

модифицированном глицин-нитратном методе, обеспечивающие получение анодного материала с удельной ёмкостью, превышающей теоретическую;

- предложена математическая модель для описания механизма твердофазного синтеза пентатитаната лития из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила;

- доказана перспективность использования механоактивации для твердофазного синтеза пентатитаната лития с целью получения анодного материала литий-ионных аккумуляторов с высокой удельной ёмкостью.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс методов для изучения твердых тел (сканирующая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия и др.) и обработки экспериментальных данных;

- изложено описание кинетических закономерностей твердофазного синтеза монофазных порошков пентатитаната лития и расчета энергии активации второй стадии процесса;

- доказаны положения об эффективности предварительной механоактивации компонентов (прекурсоров) для интенсификации твердофазного процесса синтеза пентатитаната лития;

- изучено влияние основных факторов на синтез порошков пентатитаната лития твердофазным методом из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила, и модифицированным глицин-нитратным методом;

- проведена модернизация существующей методики глицин-нитратного синтеза пентатитаната лития.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны методики синтеза монофазного пентатитаната лития твердофазным и модифицированным глицин-нитратным методами;

- определены оптимальные режимы синтеза монофазного пентатитаната лития твердофазным методом, обеспечивающие стабильную работу электрохимической ячейки при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С), и модифицированным глицин-нитратным методом, обеспечивающие удельную ёмкость, превышающую теоретическую (200 мА·ч/г при 0,5С);

- представлены рекомендации по использованию синтезированных твердофазным и глицин-нитратным методами порошков пентатитаната лития.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- результаты получены на современном сертифицированном оборудовании с использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному

уровню, показана согласованность результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике;

– идея базируется на анализе российского и зарубежного опыта применения твердофазного и глицин-нитратного метода для синтеза порошков пентатитаната лития;

– использованы современные методики получения и обработки исходной информации;

– установлено, что полученные в работе данные не противоречат ранее опубликованным данным, и дополняют существующие сведения и закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в участии в анализе литературных данных, в постановке и проведении экспериментов по синтезу порошков пентатитаната лития, в изучении исходных веществ и продуктов синтеза, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях.

На заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 от 16 июня 2022 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов Йе Ко Ко Хтуну.

Присутствовало на заседании 12 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции – 0. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 6.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» – 12 (двенадцать),

«против» – нет,

недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

Д.т.н., доцент Растунова И.Л.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.х.н. Боева О.А.



Дата «16» июня 2022 г.