



«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева,
доктор технических наук
И. В. Ворстынцев

« 21 » 02 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Йе Ко Ко Хтуна на тему «Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов» по научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Йе Ко Ко Хтун «09» февраля 1991 года рождения являлся аспирантом кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева с 01 сентября 2016 года по 31 августа 2020 года.

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

Научный руководитель – кандидат химических наук (специальность 05.17.02. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов), доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева Жуков Александр Васильевич.

По результатам рассмотрения диссертации Йе Ко Ко Хтуна на тему: «Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в мобильных телефонах, ноутбуках, компьютерах, в портативных электронных устройствах, в электромобилях. Используемый в качестве анодного материала литий-ионных батарей углерод (графит) не применим в некоторых областях, в частности, для создания батарей электромобилей, поскольку не отвечают требованиям безопасности и производительности. Альтернативным углероду материалом является пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ, LTO), обладающий

высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках. Одним из наиболее экономичных для практического применения является твердофазный метод, однако он обладает недостатками (температура выше 800°C , необходимость длительной изотермической выдержки). Интенсифицировать процесс твердофазного синтеза позволяет использование наноразмерных прекурсоров, а также предварительная обработка прекурсоров в высокоэнергетических шаровых или планетарных мельницах.

Альтернативным ему является весьма простой и перспективный глицин-нитратный метод, позволяющий синтезировать наноструктурированные гомогенные порошки.

Недостатком ЛИА является относительно низкая электронная проводимость (особенно при высоких токовых нагрузках циклирования). Поэтому необходимо совершенствовать технологию изготовления анодного материала для улучшения характеристик ПТЛ, в частности, повышения удельной ёмкости и стабильности при циклировании за счет увеличения электронной проводимости и скорости диффузии. Достигнуть этого возможно благодаря использованию наноструктурированных порошков, контролю их морфологии, легированию, созданию покрытий и композитов.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Изучено влияние механоактивации смеси рутила и карбоната лития в планетарной мельнице Pulverisette-5 на их характеристики. Показано, что механоактивация сопровождается частичным разложением карбоната лития с выделением CO_2 , разупорядочением кристаллической решетки компонентов и накоплением дефектов.

2. Впервые для второй стадии твердофазного синтеза пентатитаната лития изучены кинетические закономерности, подобрана математическая модель (уравнение Джонсона – Мела – Авраами) и определена энергия активации процесса (393 ± 20 кДж/моль).

3. Установлено влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила на характеристики анодного материала. Показано, что увеличение длительности с 1 до 60 мин способствует повышению содержания целевой фазы в материале и росту удельной ёмкости в 5 раз (до $170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при $0,5\text{C}$). Дальнейшее увеличение длительности механоактивации приводит к вторичной агрегации порошков и снижению электрохимических характеристик.

4. Впервые изучено влияние условий синтеза порошков пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на их характеристики. Установлено, что синтезированные в оптимальных условиях порошки являются монофазными и обладают высокой удельной ёмкостью. Показано, что ёмкость материала во многом определяется его фазовым составом.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

Установлены оптимальные режимы синтеза монофазного пентатитаната лития твердофазным методом: длительность механоактивации прекурсоров – 60 мин, температура – 800°C ($\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч). Синтезированный в этих условиях анодный материал демонстрирует стабильную работу при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С), и может быть использован в литий-ионном аккумуляторе для высокоточковых применений.

Модифицированным глицин-нитратным методом в оптимальных условиях ($G/N = 0,7$, $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч) синтезирован $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$, обладающий высокой удельной ёмкостью (200 мА·ч/г при 0,5С), который может найти применение в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкотоковых применений.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 10 печатных изданиях, из них 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts.

Результаты диссертации представлены на 7 международных и всероссийских конференциях, в том числе на XXIII всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2020), XXI-XXII Международной научно-практической конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020, 2021); XVI-XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-МКХТ» (Москва, 2020, 2021); XIII Международной научно-технической конференции (Минск, 2021); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (Москва, 2021).

Публикации по теме диссертации

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

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 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).

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации компонентов на твердофазный синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Сб. тезисов докладов по материалам XXIII Всероссийской конф. молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. С. 495.

2. **Йе Ко Ко Хтун**, Демина А.Ю., Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации смеси компонентов на характеристики $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом // Сб. тезисов докладов по материалам XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (Томск, 21-24 сентября 2020). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020. С. 431-432.

3. Стюф Э.А., **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Вавилов С.В., Чижевская С.В. Влияние легирующих добавок на характеристики порошков пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. № 9. С. 55-57.

4. Жуков А.В., **Йе Ко Ко Хтун**, Стюф Э.А., Чижевская С.В. Влияние фазового состава синтезированных порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на удельную емкость литий-ионных аккумуляторов // Сб. научных трудов по материалам Междунар. науч.-техн. конф. Минск. БГТУ. 2021. С. 373-376.

5. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации смеси карбоната лития и рутила на синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Сб. тезисов докладов по материалам XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. (Томск, 17-20 мая 2021). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021. С. 337-338.

6. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механической активации смеси карбоната лития и рутила на свойства порошков пентатитаната лития // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. № 9. С. 115-117.

7. **Йе Ко Ко Хтун**, А.В. Жуков, С.В. Чижевская. Применение механоактивации для синтеза анодного материала литий-ионных батарей // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. 2021. С. 184.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов по направлению исследования: «Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Йе Ко Ко Хтуна является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Йе Ко Ко Хтуну; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, состоявшемся «25» января 2022 года, протокол № 7.

В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой Степанов С.И., профессор Чижевская С.В., профессор Трошкина И.Д., доцент Жуков А.В., доцент Бояринцев А.В., старший преподаватель Шустиков А.А., научный сотрудник Печень Л.С.

Принимало участие в голосовании 7 человек. Результаты голосования: «За» - 7 человек, «Против» - нет, воздержались - нет, протокол № 7 от «25» января 2022 г.

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,
д.х.н., профессор

Степанов С.И.

Секретарь кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ведущий инженер, к.х.н.

Чибрикина Е.И.