

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию *Йе Ко Ко Хтуна на тему: «Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных аккумуляторов»*, представленную на соискание ученой степени кандидата *химических наук* по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Йе Ко Ко Хтуна посвящена изучению влияния условий синтеза пентатитаната лития (анодного материала литий-ионных аккумуляторов) на его характеристики, в том числе удельную ёмкость.

Расширение области применения литий-ионных аккумуляторов требует увеличения емкостных характеристик как катодного, так и анодного материала. Пентатитанат лития является более безопасным для использования материалом, по сравнению с иными материалами, в частности, по сравнению с графитом/углеродом, обладает высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках и термических напряжениях. Однако, он обладает рядом недостатков, таких как относительно низкий коэффициент диффузии лития и низкая электронная проводимость, преодолеть которые позволяет получение порошков специальными химическими методами, приводящее к наноструктурированию порошков, либо модифицирование различными катионами и анионами. Известно, что проблема взаимосвязи «состав – структура – свойство – дисперсность», поставленная еще в XX веке, в большинстве случаев для порошков субмикронного размера не решена до настоящего времени.

В связи с этим **актуальность** диссертационной работы, в которой изложены исследования, направленные на установление оптимальных условий синтеза порошков пентатитаната лития с целью улучшения электрохимических характеристик, является **несомненной**.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

1. Изучено влияние механоактивации смеси рутила и карбоната лития в планетарной мельнице Pulverisette-5 на характеристики получаемых на их основании порошков. Показано, что механоактивация сопровождается частичным разложением карбоната лития с выделением  $\text{CO}_2$ , разупорядочением кристаллических решеток компонентов, аморфизацией поверхности и накоплением поверхностных дефектов.

2. Впервые для второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития изучены кинетические закономерности, подобрана математическая модель (уравнение Джонсона – Мела – Авраами) и определена энергия активации процесса ( $393 \pm 20$  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 мА·ч/г при 0,5С). 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:**

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

Модифицированным глицин-нитратным методом в оптимальных условиях ( $G/N = 0,7$ ,  $\text{CitN}_3/\sum\text{Me} = 0,37-0,56$ ,  $t = 700^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{тив}} = 2$  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 0,5 С), который может найти применение в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкотоковых применений.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 7 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 218 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы;

**Глава 1. Литературный обзор.** Изложены сведения по получению пентатитаната лития разными методами, а также рассмотрены способы улучшения его функциональных характеристик. Литературный обзор включает две сотни источников, написан логично и достаточно полно.

**Глава 2. Методическая часть.** Приводятся сведения об использованных веществах и реактивах, методах исследования образцов, методиках и оборудовании.

**Глава 3 и 4. Экспериментальная часть.**

В **третьей главе** представлены результаты экспериментов по синтезу ПТЛ твердофазным методом; исследовано влияние механоактивации смеси карбоната лития и рутила и условий её термообработки на характеристики порошков

(гранулометрический и фазовый состав, удельная поверхность и др.), а также электрохимические свойства анодного материала;

**В четвертой главе** изложены результаты по получению порошков на основе пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом и изучению влияния условий синтеза на их характеристики.

**По работе можно сделать следующие 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 5 С 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 опiski.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, электронная микроскопия и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Результаты диссертационной работы могут представлять научный и практический интерес для: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова, ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Институт материаловедения и эффективных технологий и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 7 научных конференций и опубликованы в 3 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, в том числе 3 в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования.

По своему содержанию 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».

Диссертация *Йе Ко Ко Хтуна* представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи синтеза анодного материала литий-ионных аккумуляторов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных 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.

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химической технологии  
керамики и огнеупоров федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

*Д Д*  
Макаров Николай Александрович

Адрес организации: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9  
Тел: +7-916-563-03-47,  
E-mail: makarov.n.a@muctr.ru

Подпись Макарова Николая Александровича удостоверяю:  
ученый секретарь ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,

канд. техн. наук

Калинина Нина Константиновна

“31” мая 2022 г.

