

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию *Йе Ко Ко Хтуна «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 исследованию влияния условий твердофазного и модифицированного глицин-нитратного методов синтеза на функциональные электрохимические свойства пентатитаната лития, используемого как анодный материал литий-ионного аккумулятора (ЛИА).

Актуальность работы обуславливается постоянно расширяющейся областью применения литий-ионных аккумуляторов и соответственно необходимостью увеличения энергоемкости материалов анода и катода. Несмотря на то, что пентатитанат лития (ПТЛ) используется в промышленном масштабе и обладает высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках, есть ряд причин, такие как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, которые исследователи до сих пор пытаются решить. Существует несколько способов, чтобы преодолеть эти недостатки. Некоторые из них это создание наноразмерных материалов и допирование различными катионами. Кроме этого, в литературе отсутствуют сведения об оптимальных условиях синтеза ПТЛ твердофазным методом из механоактивированных смесей карбоната лития и рутила, а также глицин-нитратным методом. Таким образом, **целью** диссертационной работы являлось определить оптимальные условия синтеза вышеуказанными методами и исследовать способы улучшения анодного материала – пентатитаната лития.

Научная новизна работы представлена несколькими пунктами, из которых основными по моему мнению являются 1) Впервые для второй стадии твердофазного синтеза пентатитаната лития изучены кинетические закономерности, подобрана математическая модель и определена энергия активации процесса. 2) Установлено влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила на характеристики анодного материала. Показано, что увеличение длительности механоактивации с 1 до 60 мин способствует повышению содержания целевой фазы в материале и росту удельную разрядной ёмкости в 5 раз (до 170 мА·ч/г при 0,5С). 3) 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 разрядной емкостью. Показано, что ёмкость материала во многом определяется его фазовым составом.

Практическая значимость работы определяется нахождением оптимальных условий синтеза ПТЛ разными методами, которые позволяют получать монофазный продукт с высокими электрохимическими

характеристиками, готовый для практического применения в составе литий-ионной ячейки.

Работа традиционно состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части с обсуждением результатов, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 142 страницах печатного текста, содержит 7 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 218 наименований.

Во введении к работе обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

Литературный обзор в свою очередь разделен на три основные части: **первая** посвящена краткой сводке об основных используемых материалах анода ЛИА, упор сделан на исследуемый в работе материал – пентатитанат лития; **вторая часть** посвящена рассмотрению различных методов синтеза ПТЛ, в частности рассмотрены твердофазный, гидротермальный метод, золь-гель, распылительная сушка и метод сжигания. Твердофазный метод рассмотрен более подробно, что логично, поскольку в работе исследован этот метод синтеза и процесс его интенсификации. В **третьей части** литобзора рассмотрены способы увеличения электрохимических параметров анодного материала – пентатитаната лития – такие как катионное/анионное допирование, модификация поверхности/покрытия и оптимизация морфологии. Литературный обзор построен логично, охвачен большой массив литературы, при прочтении можно составить достаточно полную картину исследуемой проблемы.

Методическая часть содержит лаконичное описание исходных веществ, методик синтезов и различных физико-химических анализов, использованных в работе. Также приведена информация о схеме сборки ячеек и исследовании их электрохимических характеристик.

Экспериментальная часть представляет собой большую исследовательскую работу. Первая часть посвящена твердофазному синтезу. Автор работы исследовал влияние длительности механоактивации, и температуры и времени отжига на морфологию и фазовый состав материалов, а также электрохимическое поведение пентатитаната лития как анодного материала ЛИА. Во второй части исследован глицин-нитратный и модифицированный с использованием лимонной кислоты глицин-нитратный способы синтеза на те же характеристики ПТЛ и допированного катионами циркония, марганца, алюминия и лантана ПТЛ.

Выводы по работе грамотно отражают результаты экспериментального исследования и адекватны поставленным задачам.

Ряд вопросов и незначительных замечаний по диссертационной работе:

1) На рис. 3.14 (верх) приведены данные о влиянии длительности механоактивации на количество фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В то же время на рис. 3.24 (слева, низ) при той же температуре уже 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?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием различных методов физико-химического и электрохимического исследования, соответствующих современному научному уровню, (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ-МС), рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, измерение удельной поверхности (Sуд)), воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Результаты диссертационной работы Йе Ко Ко Хтуна **могут представить интерес** как для научных организаций, так и для практического использования, в том числе, для сотрудников Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, ПАО «Сатурн» и других организаций.

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 перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов – пентатитаната лития, имеющей значения для создания электротранспорта, что 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.

Научный сотрудник лаборатории
химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОИХ РАН),
кандидат химических наук
по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

Печень Лидия Сергеевна

119991 Москва, Ленинский проспект, 31
Тел: 8-962-944-3165,
E-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com

“27” мая 2022 г.

