

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

УТВЕРЖДАЮ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**
(ФИЦ КНЦ РАН)

Генеральный директор
член-корреспондент РАН

С.В. Кривовичев

ул. Ферсмана, д.14, г. Апатиты,
Мурманская обл., Россия, 184209

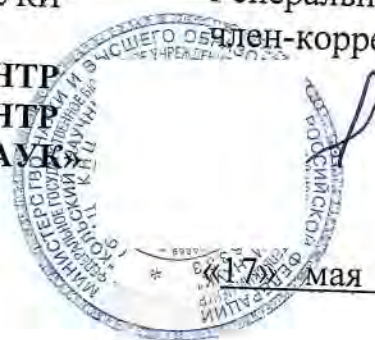
Факс (815 55) 7-64-25

Тел. (815 55) 79-307, 79-595

E-mail: ksc@ksc.ru

ОКПО 02699889, ОГРН 1025100508333

ИНН/КПП 5101100280/511801001



«17» мая 2022 г.

№ _____
На № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время широко используются различных портативных электронных устройствах (мобильные телефоны, ноутбуки и др.) и электромобилях. В качестве альтернативного углероду (графиту), который не отвечает требованиям безопасности и производительности, предъявляемым для анодного материала литий-ионных батарей портативной электроники, может быть использован пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ), обладающий высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках. Недостатком ЛИА является относительно низкая электронная проводимость. 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 лития. Достигнуть этого возможно

благодаря использованию наноструктурированных порошков, контролю их морфологии, допированию, созданию покрытий и композитов.

Поэтому **актуальность** диссертационной работы Йе Ко Ко Хтуна, посвященной установлению оптимальных условий синтеза наноструктурированных порошков ПТЛ твердофазным методом из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила, и модифицированным глицин-нитратным методом, обеспечивающих получение анодного материала с удельной ёмкостью близкой к теоретической, **не вызывает сомнений**.

Для достижения поставленной цели диссертанту необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила в планетарной мельнице Pulverisette-5 и условий термообработки на характеристики порошков и анодного материала;
- изучить кинетические закономерности второй стадии синтеза пентатитаната лития;
- изучить влияние соотношения реагентов, количество добавок ионов металлов (циркония, алюминия, лантана, марганца) и термообработки на характеристики порошков и анодного материала на основе пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом.

Научная новизна диссертационной работы Йе Ко Ко Хтуна несомненна и состоит 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 твёрдофазного 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 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 диссертационной работы Йе Ко Ко Хтуна заключается в установлении оптимальных режимов 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 низкоточковых применений.

Диссертационная работа Йе Ко Ко Хтуна 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 работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В **первой главе** дан краткий обзор работ, посвященных теме диссертации. Рассмотрены и обсуждены публикации по применению пентатитаната лития, основным методам его синтеза и способам увеличения электрохимических характеристик анодного материала.

Во **второй главе** приведены исходные вещества и реактивы, методики проведения экспериментов, приборы и аппараты; представлена информация о методах исследования образцов (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальный термический анализ,

совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ–МС), рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, удельная поверхность ($S_{уд}$). Также приведена информация о методике сборки ячеек и исследовании их электрохимических характеристик.

В третьей главе представлены результаты экспериментов по синтезу ПТЛ твердофазным методом. С использованием физико-химических методов (РФА, ДТА/ТГ–МС, лазерная гранулометрия и др.) было показано, что механоактивация смеси карбоната лития и рутила в планетарной мельнице приводит к интенсификации твердофазного процесса синтеза ПТЛ. Автор установил, что измельчение реагентов происходит в первые 15 мин механообработки, после чего процессы агрегации и уплотнения порошка усиливаются. Подводимая свыше $\tau_{МА} = 15$ мин энергия при механоактивации частично расходуется на разупорядочение кристаллической решетки рутила и накопление дефектов, амортизацию и частичное разложение карбоната лития, а также на разогрев системы. Согласно данным ДТА/ТГ–МС при увеличении $\tau_{МА}$ с 1 до 120 мин температура экстремумов эндоэффектов синтеза Li_2TiO_3 и $Li_4Ti_5O_{12}$ снижается с 743 и 866°C до 490 и 814°C соответственно. Изучение кинетических закономерностей процесса позволило подобрать уравнение Джонсона – Мела – Авраами, хорошо описывающее процесс и установить энергию активации второй стадии синтеза ПТЛ.

На основании изучения электрохимических характеристик порошков были определены оптимальные условия синтеза ПТЛ ($\tau_{МА} = 60$ мин, $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau_{ив} = 2$ ч). Этот образец при 0,2С обладал удельной ёмкостью, близкой (99%) к теоретической и продемонстрировал возможность циклирования при больших токовых нагрузках (98 мА·ч/г при 10С и 60 мА·ч/г при 40С), что позволило рекомендовать его для использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для высокотокковых применений.

Четвертая глава посвящена синтезу порошков ПТЛ модифицированным глицин-нитратным методом и изучению их характеристик. Автором изучено влияние основных параметров глицин-нитратного синтеза (количество глицина, температура и длительность синтеза) на фазовый состав и характеристики порошков и предложена модификация метода (введение лимонной кислоты), обеспечивающая однородность прекурсора и получение монофазных порошков. Обоснованы

оптимальные параметры синтеза: $G/N = 0,7$, $CitH_3/\sum Me = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ C$, $\tau_{ив} = 2$ ч.

Проведены исследования, направленные на увеличение электрохимических характеристик материала путем введения катионов лантана, циркония, алюминия и марганца. Изучены электрохимические свойства синтезированных материалов. В диссертационной работе автор показал, что наибольшей удельной ёмкостью обладают монофазные (не содержащие TiO_2 или Li_2TiO_3) порошки, а введение в состав пентатитаната лития ионов циркония, алюминия и лантана снижают электрохимические свойства материала. Был синтезирован материал состава $Li_4Ti_{4,975}Mn_{0,025}O_{12}$ с наибольшей удельной ёмкостью, превышающей теоретическую для чистого ПТЛ – 200 мА·ч/г при 0,5С, пригодный для использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкотокковых применений.

По работе можно сделать следующие **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 шарана.
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: *P-5/4* или *P-5/2*.

5. В тексте диссертации и автореферате присутствуют опечатки.

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

экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных данных не вызывает сомнений, поскольку базируется на применении многочисленных современных методов исследования, результаты которых не противоречат друг другу.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения в курсах по химии твердого тела, химии и технологии редких элементов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Уральский федеральный университет, ФГАОУ ВО НИ Томский Политехнический университет и др.) и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях отрасли.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 10 научных работ, из них 3 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

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».

Диссертация **Йе Ко Ко Хтуна** представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические разработки в области совершенствования технологии получения соединений лития и титана, имеющие существенное значение для развития электрохимической отрасли Российской Федерации.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям установленным Положением о присуждении 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 на кандидатскую диссертацию **Йе Ко Ко Хтуна** был заслушан, обсужден 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» (Протокол № 8 от 17 мая 2022 г.).

Отзыв составлен заместителем директора по научной работе 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», членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук, профессором Николаевым Анатолием Ивановичем.

Заместитель директора по научной работе 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», член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор

57 ef

А.И. Николаев

Подпись А.И. Николаева заверяю

Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН

51 37

Т.Н. Васильева

