

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Суслова Евгения Андреевича «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана  $TiX_2$  ( $X = S, Se$ )», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия

Развитие электрохимической энергетики предъявляет повышенные требования к химическим источникам тока (ХИТ). Лидирующие позиции среди ХИТ занимают аккумуляторы на основе обратимых литиевых электрохимических систем, т.к. они характеризуются наибольшим номинальным напряжением (до 5 В), максимальной теоретической удельной емкостью и высокой удельной энергией, многократно превосходящими все другие варианты. Перспективы значительного повышения энергетических характеристик аккумуляторов на основе обратимых литиевых электрохимических систем связаны с поиском новых высоковольтовых либо высокоёмких материалов положительного электрода. Помимо этого, к новым материалам предъявляются высокие требования по кинетике электродных процессов. Это заставляет исследователей в первую очередь обращать внимание на соединения, сочетающие высокую собственную электронную проводимость с литий-ионной. Указанным условиям удовлетворяют дихалькогениды титана; которые обладают наилучшей кинетикой интеркаляции/деинтеркаляции лития из всех известных, и обеспечивают высокие значения удельной ёмкости и удельной энергии. Однако, несмотря на довольно многочисленные публикации, посвященные интеркалатным соединениям лития и дихалькогенидов титана, сведения о фазовых равновесиях в системе  $Li - TiS_2$  ограничены узкой областью  $Li/Ti \leq 1$ , а для системы  $Li - TiSe_2$  полностью отсутствуют, что во многом обусловлено ограниченностью существующих методов синтеза  $Li_xTiX_2$  ( $X=S, Se$ ). Поэтому остаётся открытым вопрос о возможности значительного повышения удельной ёмкости средневольтовых материалов положительного электрода на основе дихалькогенидов титана (при том, что из структурных соображений это возможно). Получение достоверных сведений о характере фазовых равновесий в квазибинарных системах  $Li - TiX_2$  в широком диапазоне содержания лития позволяет ответить на этот вопрос и определить возможные направления поиска новых высокоёмких материалов. В этой связи, диссертационная работа Суслова

Евгения Андреевича, посвящённая построению фрагментов фазовых диаграмм квазибинарных систем  $\text{Li} - \text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) и установлению предельной интеркаляционной ёмкости  $\text{TiX}_2$  по литию, определению подходов к созданию новых высокоёмких средневольтовых материалов положительного электрода и разработке метода количественной оценки сдвига уровня Ферми при целенаправленном модифицировании  $\text{TiX}_2$ , является **актуальной и представляет научный и практический интерес.**

Основными результатами диссертационной работы Е.А. Суслова, определяющими её **научную новизну и теоретическую значимость**, считаю следующие:

1. Доказано существование фазы  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ , соответствующей пределу растворимости лития в  $\text{TiS}_2$ . Показано, что в образцах с отношением  $\text{Li}/\text{Ti}>3$  происходит восстановление титана до металлического состояния.

2. Получено структурное подтверждение двумерного характера миграции ионов лития в решётке  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ).

3. Доказано, что образование фазы  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$  является причиной «блокирующего эффекта», наблюдающегося при интеркаляции лития в решётки дихалькогенидов переходных металлов и существенно ограничивающего их обратимую интеркаляционную ёмкость.

4. Показано, что избежать «блокирующего эффекта» можно двумя путями: 1) снизив растворимость лития до  $x<3$ ; 2) убрав фазовые границы во всем диапазоне  $0\leq x\leq 3$ . Предложены варианты решения этой задачи путём легирования и со-интеркаляции.

5. Решена задача о концентрационной зависимости ЭДС электрохимической ячейки относительно металла, не входящего в состав соединений, однако обладающего высокой диффузионной подвижностью в исследуемом материале. Показано, что зависимость ЭДС этой ячейки от содержания другого компонента (используемого для модифицирования решётки-хозяина) является зависимостью энергии Ферми от содержания этого компонента. Правильность такого подхода подтверждена прямыми экспериментальными методами фотоэмиссионной и абсорбционной спектроскопии на примере системы  $\text{Li} - \text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $0\leq x\leq 0,5$ ), в

которой для модифицирования решётки-хозяина использована пре-интеркаляция атомов железа.

6. Показано, что фазовая диаграмма квазибинарной системы  $\text{Li} - \text{TiS}_2$  имеет вид, сходный с диаграммами других интеркалатных соединений щелочных и благородных металлов. Формирование упорядоченных фаз в этой системе, как и в аналогичных, связано с взаимодействием в подрешётке интеркаланта. Такой вид фазовой диаграммы характерен для материалов, склонных к формированию ковалентных связей интеркалант-решётка, с носителями заряда, описываемыми в модели поляронов малого радиуса.

Значимые **практические итоги** диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Предложен новый среднетемпературный способ синтеза интеркалатных соединений, позволяющий получить образцы любого состава в квазибинарных системах  $\text{Li} - \text{TiX}_2$  без ограничений по содержанию лития.

2. Построены фрагменты фазовых диаграмм квазибинарных систем  $\text{Li} - \text{TiX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) и тройной системы  $\text{Li} - \text{Ti} - \text{S}$ , которые носят справочный характер.

3. Заданы направления поиска новых материалов положительного электрода на основе модифицированных диалъкогенидов титана.

4. Предложена доступная электрохимическая методика для исследования сдвига уровня Ферми как функции состава при модифицировании решётки-хозяина.

Диссертационная работа Е.А. Сулова вносит существенный вклад в физико-химию интеркалатных материалов и значительно расширяет перспективы их использования в электрохимических устройствах.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, изложена на 139 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения и выводов, включает в себя 71 рисунок, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 140 наименований.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; представлена информация об объеме и структуре работы.

В **первой главе** приведены литературные сведения об интеркалатных соединениях щелочных металлов общей формулы  $\text{A}_x\text{M}_a\text{X}_b$  (где  $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{M}=3d$ -

металл; X=O, S, Se) и их использовании в качестве электродных материалов для обратимых химических источников тока; более детально рассмотрена интеркаляция лития в дихалькогениды титана с гексагональной структурой  $h\text{-TiX}_2$  (X=S, Se), при этом особое внимание уделено наиболее изученной системе Li –  $\text{TiS}_2$ . Показано, что из структурных соображений интеркаляционная ёмкость  $\text{TiX}_2$  может существенно превышать  $x=1$ .

Во **второй главе** представлены данные об объектах исследования, методах, приборах и программах, описаны методики проведения эксперимента.

**Третья глава** посвящена исследованию интеркалатных соединений в квазибинарной системе Li –  $\text{TiS}_2$ . Предложена новая среднетемпературная методика ампульного синтеза соединений  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$ ; представлены результаты синтеза и исследования фазового состава образцов с использованием рентгеновской дифракции и термодинамического метода ЭДС. На основании полученных данных в системе Li –  $\text{TiS}_2$  были выделены две области твердых растворов (в границах  $0 \leq x \leq 0,30$  и  $0,8 \leq x \leq 1,4$ ) и установлено образование фазы номинального состава  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ , отвечающей максимально возможному содержанию лития. Проведены исследования термической устойчивости на воздухе и в инертной атмосфере аргона для соединений  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , что позволило построить политермический разрез тройной системы Li – Ti – S. С использованием новых данных о фазовых равновесиях в квазибинарной системе Li –  $\text{TiS}_2$  проанализирована природа отмеченного в литературе «блокирующего эффекта».

**Четвертая глава** посвящена исследованию интеркалатных соединений в квазибинарной системе Li –  $\text{TiSe}_2$ , для которой отсутствуют литературные данные. Обнаружена область твердых растворов  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  в границах  $0 \leq x \leq 0,25$ , установлена их термическая устойчивость в ограниченном диапазоне температур до 200 °С. Показано наличие второй области твердых растворов в границах  $0,40 \leq x \leq 1$  (интеркалатные соединения с более высоким содержанием лития не исследовали). Установлено, что  $\text{LiTiSe}_2$  устойчив в инертной атмосфере до >500 °С. На основании полученных данных построен (в первом приближении) фрагмент политермического разреза фазовой диаграммы квазибинарной системы Li –  $\text{TiSe}_2$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию структуры  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  (X=S, Se) методом порошковой нейтронографии для уточнения распределения Li и установления

кристаллографически разрешённых путей его миграции. (Следует отметить, что нейтронографические исследования  $\text{LiTiSe}_2$  были выполнены впервые). По результатам нейтронографических исследований были рассчитаны каналы миграции  $\text{Li}^+$  в структуре  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) и показано, что она имеет двумерный характер и реализуется только внутри Ван-дер-Ваальсовой щели. Это хорошо согласуется с представлениями о природе «блокирующего эффекта».

**Шестая глава** посвящена анализу возможных способов модифицирования  $\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) с целью подавления «блокирующего эффекта», термодинамическому обоснованию возможности использования метода ЭДС для построения концентрационной зависимости энергии Ферми для модифицированного дихалькогенида титана и экспериментальной проверке информативности предложенного метода. Экспериментальная проверка предложенного метода была выполнена для системы  $\text{Fe} - \text{TiSe}_2$  в пределах области гомогенности  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ); результаты измерений ЭДС сопоставлены с данными относительно электронной структуры интеркалатных соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  с помощью традиционных спектроскопических методов.

Следует отметить удачное структурирование материала по главам, которые органично взаимосвязаны и отражают общую логику исследования.

В **заклучении** обобщены итоги работы и отмечены основные направления дальнейшего развития научного направления.

Диссертационная работа хорошо иллюстрирована, ссылки на литературные источники приведены с учётом последних достижений в области исследования. Поставленная цель и связанные с ней задачи соискателем достигнуты. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Следует особо отметить большой объём полученных в диссертационной работе данных и сочетание экспериментальных и теоретических подходов к решению поставленных задач. Научная новизна результатов работы, их теоретическая и практическая значимость не вызывает сомнений. Достоверность результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, обусловлены использованием современного сертифицированного оборудования и компьютерных программ, использованием классических представлений

химической термодинамики и грамотной интерпретацией полученных данных, их взаимным согласием и соответствием литературным сведениям.

По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации. Результаты работы доложены на международных и всероссийских конференциях, по которым опубликованы тезисы 11 докладов. Представленная работа выполнена при поддержке нескольких федеральных и региональных грантов. В целом диссертация выполнена на высоком теоретическом и практическом уровне и производит весьма благоприятное впечатление. Вместе с тем, по работе есть некоторые вопросы и замечания:

1. Была ли возможность уточнить структуру соединений, интеркалированных литием, на монокристаллических образцах?
2. Зная структуру интеркалатных соединений, можно из первых принципов посчитать зонную структуру и тем самым оценить, как изменяется ширина запрещенной зоны и как она сдвигается при изменении состава. Интересно было бы сопоставить результаты таких расчётов с данными, полученными из электрохимических измерений.
3. На странице 122 есть опечатка.
4. Метод ЯМР не позволяет однозначно установить позиции, занимаемые катионами лития.
5. В заключении не содержится ответа на вопрос, можно ли эти соединения использовать в качестве электродов в источниках тока?
6. Сколько времени требуется для установления постоянного значения разности потенциалов в электрохимических ячейках при использовании метода ЭДС?
7. Из-за способности лития диффундировать как по поверхности кристалла, так и в межслоевом пространстве внутри него, интеркалатные соединения могут иметь неоднородный состав. Принималось ли это во внимание?

Отмеченные замечания не затрагивают основных положений диссертационной работы и не снижают её общую положительную оценку. С учетом вышесказанного

считаю, что диссертационная работа «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана  $TiX_2$  ( $X = S, Se$ )», по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов в полной мере соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утверждённой Постановлением Правительства Российской Федерации, № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Суслов Евгений Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры общей и  
теоретической физики  
Стерлитамакского филиала Федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
«Башкирский государственный  
университет»

Биккулова Нурия Нагимьяновна

ДАТА 29.05.2017г.

453103, Башкортостан, г. Стерлитамак,  
проспект Ленина, д. 49  
Тел. 8-9  
E-mail: bickulova@mail.ru

Подпись Н.Н. Биккуловой заверяю:

