

ОТЗЫВ

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

Интеркалатные соединения щелочных металлов широко используются в электрохимических устройствах различного назначения. Особый интерес представляют интеркалатные соединения лития, используемые в качестве электродных материалов в литиевых источниках тока. В частности, системы Li/TiS_2 характеризуются высокими значениями литий-ионной и электронной проводимостей, благодаря чему в соединениях $LixTiS_2$ наблюдается наилучшая кинетика интеркаляции.

Актуальность темы диссертационной работы заключается в том, что несмотря на имеющееся в литературе большое количество информации по физико-химическим свойствам данных соединений, остается невыясненным вопрос существования интеркалатных соединений $LixTiS_2$ с $x>1$. В то же время в литературе отсутствует информация о фазовых равновесиях в родственной системе $Li - TiSe_2$. Информация о фазовых состояниях в системах $Li - TiX_2$ ($X = S, Se$) в широком диапазоне составов по количеству лития позволит определить максимально возможные значения лития, который может быть введен в структуру слоистых дихалькогенидов титана.

Научная новизна обусловлена, полученными в ходе выполнения работы, сведениями о предельной интеркаляционной ёмкости и характере фазовых равновесий в квазибинарных системах $Li - TiX_2$ ($X=S, Se$), что позволяет существенно расширить существующие представления о природе интеркалатных соединений лития и слоистых дихалькогенидов титана. Дано теоретическое обоснование применимости метода ЭДС с использованием модифицированных электрохимических ячеек для исследования

концентрационных изменений в электронной подсистеме в результате модификации решётки-хозяина путём предварительной интеркаляции атомов переходных металлов или замещения.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе, состоит в том, что предложена новая методика синтеза интеркалатных соединений лития и дихалькогенидов титана TiS_2 и $TiSe_2$, позволяющая получить образцы с равновесным фазовым составом и гомогенным распределением лития в интеркалатах при любом заданном соотношении Li/Ti . Получены данные по фазовому равновесию в квазибинарных системах $Li - TiX_2$ ($X=S, Se$) и тройной системы $Li - Ti - S$, что позволит выработать стратегии поиска новых высокоёмких электродных материалов для литиевых электрохимических систем. Автором предложена простая и надежная электрохимическая методика для исследования изменений электронной структуры решётки-хозяина в результате модифицирования как функции состава.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Е.А. Сулова, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург изложена на 139 страницах, состоит из введения, 6 глав и заключения, включает в себя 71 рисунок, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 140 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, четырех глав с изложением результатов и обсуждения проведенных исследований, каждая из которых завершается выводами, заключения, списка литературы и приложения.

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; представлена информация об личном вкладе соискателя в проведении исследований, показана апробация работы, а так же данные об объеме и структуре работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор по современным представлениям об интеркалатных соединениях и использовании соединений щелочных металлов общей формулы $A_xM_aX_b$ (где $A=Li, Na$; $M=3d$ -металл; $X=O, S, Se$) в качестве электродных материалов для вторичных химических источников тока. Рассмотрены процессы, протекающие при интеркаляции лития в дихалькогениды титана с гексагональной структурой $h-TiX_2$ ($X=S, Se$), а так же фазовые изменения происходящие при этом. На основе проведенного литературного обзора сформулирована цель работы и определены задачи исследования.

Во **второй главе** представлена характеристика исходных веществ – дихалькогенидов титана и металлического лития, использованных для синтеза интеркалатных соединений, а так же методы и подходы, используемые для проведения синтеза исследуемых материалов и изучения их физико-химических свойств. Показано, что в процессе выполнения работы были использованы современные методы исследования, а контроль достоверности полученных результатов происходил на высоком уровне.

В **третьей главе** были представлены результаты по исследованию интеркалатных соединений в квазибинарной системе $Li - TiS_2$. Для синтеза соединений был использован новый среднетемпературный ампульный метод. Синтез осуществлялся по двум схемам. В ходе исследования фазовых равновесий в системе $Li - TiS_2$, с помощью метода ЭДС было обнаружено, что происходит образование ряда твердых растворов Li_xTiS_2 в интервале $0 \leq x \leq 0.3$ на основе TiS_2 и области твердых растворов на основе соединения $LiTiS_2$ в границах $0.8 \leq x \leq 1.4$. Показано, что было синтезировано химическое соединение $Li_{3.8}TiS_2$, отвечающее практически полному заполнению всех окта- и тетра-позиций Ван-дер-Ваальсовой щели атомами интеркалированного лития. На основании полученных структурных данных, было проведено существенное уточнение фазовой диаграммы тройной системы $Li - Ti - S$. Исследование термической устойчивости интеркалатных соединений Li_xTiS_2 в герметично закрытых контейнерах и показало, что в диапазоне $25-250^\circ C$ не наблюдается каких-либо изменений фазового состава

интеркалатных соединений. Показано, что в процессе интеркаляции лития наблюдается «Блокирующий эффект», обусловленный первоочередным образованием фазы $\text{Li}_{3-8}\text{TiS}_2$ в условиях локального избытка лития.

Четвертая глава посвящена исследованию интеркалатных соединений в квазибинарной системе $\text{Li} - \text{TiSe}_2$. Автором предложена новая методика синтеза интеркалатных соединений Li_xTiSe_2 . В ходе работы были впервые синтезированы интеркалатные соединения Li_xTiSe_2 в диапазоне $0 \leq x \leq 1.0$ и исследованы их термические свойства. Показано, что интеркаляция лития в решётку TiSe_2 происходит в более жёстких условиях, чем в случае TiS_2 . При этом соединения Li_xTiSe_2 менее термически устойчивы по сравнению с их аналогами Li_xTiS_2 . Было определено, что происходит образование ряда твердых растворов состава Li_xTiSe_2 при содержании лития $0 \leq x \leq 0.25$ на основе TiSe_2 , а так же твердых растворов на основе соединения LiTiSe_2 в границах $0.4 \leq x \leq 1$. На основании полученных данных был построен фрагмент политермического разреза фазовой диаграммы квазибинарной системы $\text{Li} - \text{TiSe}_2$.

В **пятой главе** представлены результаты по нейтронографическому исследованию структуры интеркалатного соединения LiTiSe_2 . Было показано, что ионы лития в интеркалатных соединениях дисульфида и диселенида титана преимущественно занимают октаэдрические позиции Ван-дер-Ваальсовой щели 1b, 110 тогда как заселённость тетраэдрических позиций 2d, если она вообще существует, не превышает 10%. Проведенный анализ полученных данных позволил подтвердить, что миграция катионов лития имеет двумерную природу. Показано, что каналы миграции расположены внутри слоёв перпендикулярных кристаллографической оси c.

Шестая глава посвящена анализу возможных способов модифицирования TiX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 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. Было показано, что

«блокирующий эффект» может быть подавить изменением характера фазовых равновесий в системе $\text{Li} - \text{TiX}_2$ путем модификации решётки-хозяина. Было проведено изучение влияния модификации на электронную структуру решетки-хозяина. Исследования проводились методом измерения ЭДС. На основании полученных данных была проведена количественная оценка сдвига уровня Ферми. Показано, что результаты полученные методом ЭДС хорошо согласуются с данными по кристаллической и электронной структурам, полученными дифракционными и спектроскопическими методами.

В заключении приводятся 7 выводов диссертационной работы, где в сжатом виде сформулированы полученные результаты и их интерпретация.

При знакомстве с диссертационной работой Е.А. Сулова возникли приведенные ниже замечания и вопросы:

1. Чем обусловлен выбор условий синтеза Li_xTiS_2 (температура, время выдержки)? В тексте (Гл.3, раздел 3.1) не указана причина выбора температуры выдержки. При этом на схеме (Рис. 3.1) указывается температура выдержки 230°C , а в таблице (Табл. 3.1) – 235°C . В тексте так же указывается, что отжиг проводили при 235°C , а затем говорится, что реакции протекают при 230°C .
2. На стр. 53 говорится: “Концентрационные зависимости рассчитанных параметров элементарной ячейки для Li_xTiS_2 в интервале значений $0 \leq x \leq 3$ приведены на рис. 3.5. Как видно из рисунка, параметры a и c монотонно увеличиваются с ростом x , однако эти изменения незначительны. При этом параметр c достигает максимального значения вблизи $x=1$, а параметр a – вблизи $x=2$.” Далее на стр. 56 говорится “Как видно из рис. 3.5, а, в этой области $[0.8 \leq x \leq 1.4]$ твёрдых растворов параметр c перестаёт расти и становится постоянным при $x=1$ ”. Однако из Рис. 3.5 можно видеть, что параметр c увеличивается до $x \sim 0.8$, после чего остается неизменным. Параметр a

остаётся неизменным во всем диапазоне x . Возможно это связано с неудачно выбранным масштабом.

3. На Рис.4.4 (стр.76) представлены дифрактограммы Li_xTiSe_2 ($0 \leq x \leq 1$) на которых присутствуют знаки вопроса над некоторыми рефлексами. Однако в тексте не указано, что означают эти знаки вопроса.
4. На Рис. 4.6 и 4.7 на дифрактограммах присутствуют рефлексы, которые в тексте обозначены как “примесь неидентифицированного соединения” (судя по всему на Рис.4.4 знаками вопроса так обозначены рефлексы неидентифицированного соединения). Есть ли какие-то предположения, что из себя представляет это соединение?
5. На Рис. 4.8 (стр.78) представлены кривые изменения параметров элементарной ячейки. В тексте и в подписи к рисунку не указано, что означают заполненные и пустые символы через которые проведены кривые.

Указанные замечания и вопросы не являются существенными и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Достоверность результатов. Достоверность результатов работы не вызывает сомнений и обусловлена тщательностью проведенной работы с использованием современного оборудования и комплексным анализом полученных результатов, а так же апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых отечественных и зарубежных журналах. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных и входящих в список ВАК и 11 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Заключение. Диссертационная работа Сулова Евгения Андреевича «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана TiX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$)» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 –

11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Суслов Евгений Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кандидат химических наук
(02.00.21 – химия твердого тела),
старший научный сотрудник Лаборатории
неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН

1 июня 2017г.


Улихин А.С.

Улихин Артем Сергеевич, к.х.н., с.н.с.,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела и механохимии Сибирского отделения
Российской Академии наук
(ИХТТМ СО РАН)
630128, Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18.
тел.: +7(383)- 233-24-10
e-mail: a.ulihin@gmail.com

«Подпись к.х.н., с.н.с. Улихина А.С. удостоверяю»
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН, к.х.н.

Шахтшнейдер Т.П.

