

## ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук Улихина Артема Сергеевича на диссертационную работу Суслова 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  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$ . В ходе работы были впервые синтезированы интеркалатные соединения  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  в диапазоне  $0 \leq x \leq 1.0$  и исследованы их термические свойства. Показано, что интеркаляция лития в решётку  $\text{TiSe}_2$  происходит в более жёстких условиях, чем в случае  $\text{TiS}_2$ . При этом соединения  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  менее термически устойчивы по сравнению с их аналогами  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ . Было определено, что происходит образование ряда твердых растворов состава  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  при содержании лития  $0 \leq x \leq 0.25$  на основе  $\text{TiSe}_2$ , а так же твердых растворов на основе соединения  $\text{LiTiSe}_2$  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  $\text{LiTiSe}_2$ . 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  $\text{TiX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) 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  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  (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  $230^\circ\text{C}$ , а в таблице (Табл. 3.1) –  $235^\circ\text{C}$ . В тексте так же указывается, что отжиг проводили при  $235^\circ\text{C}$ , а затем говорится, что реакции протекают при  $230^\circ\text{C}$ .
2. На стр. 53 говорится: “Концентрационные зависимости рассчитанных параметров элементарной ячейки для  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  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  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 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  $\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ )» 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.

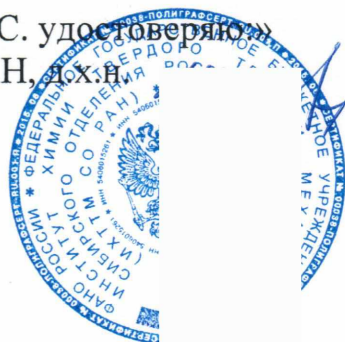
Кандидат химических наук  
(02.00.21 – химия твердого тела ),  
старший научный сотрудник Лаборатории  
неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН

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](mailto: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.