

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.23 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО  
ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА», МИНИСТЕРСТВО  
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

аттестационное дело N \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 21.06.2017 N 11  
о присуждении Суслову Евгению Андреевичу, гражданство Российской  
Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана  $TiX_2$  ( $X=S, Se$ )» по специальности 02.00.04 - физическая химия принята к защите 17 апреля 2017, протокол N 5 диссертационным советом Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; диссовет создан приказом Минобрнауки России № 717/нк от 09.11.2012 г.

Соискатель, Суслов Евгений Андреевич 1984 года рождения, в 2006 году окончил ГОУ ВПО «Уральский государственный университет имени А.М. Горького» по специальности «Химия», в 2012 году окончил очную аспирантуру ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН по специальности 02.00.04 - физическая химия, **работает** в должности младшего научного сотрудника лаборатории перспективных материалов химических источников тока в ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФАНО России.

**Диссертация выполнена** в лаборатории химических источников тока в ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФАНО России.

**Научный руководитель** - доктор химических наук, Бушкова Ольга Викторовна, ООО "Научно-исследовательский центр Топаз" (г. Екатеринбург), лаборатория перспективных материалов химических источников тока, заведующий; ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, лаборатория перспективных материалов химических источников тока, заведующий (по совместительству).

**Официальные оппоненты:**

**Биккулова Нурия Нагимьяновна**, доктор физико-математических наук, профессор, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (г. Стерлитамак), кафедра общей и теоретической физики, профессор;

**Улихин Артём Сергеевич**, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), лаборатория неравновесных твердофазных систем, научный сотрудник дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном Скундиным Александром Мордухаевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории процессов в химических источниках тока и Куловой Татьяной Львовной, доктором химических наук, заведующей лабораторией процессов в химических источниках тока **указала**, что положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы; исследования проведены на высоком научном уровне. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, использованием современных приборов и применением специализированных компьютерных программ и подтверждается хорошим согласием с данными независимых источников. Диссертация Сулова Евгения Андреевича «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана  $TiX_2$  ( $X=S, Se$ )» представляет собой завершённое научное исследование. Результаты

диссертационной работы Е. А. Сулова имеют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся синтезом и исследованием электроактивных свойств материалов положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов, а также в практической работе промышленных предприятий, занимающихся производством литиевых химических источников тока: ПАО «Сатурн» (г. Краснодар), АО «Энергия» (г. Елец), ООО «Лиотех» (г. Новосибирск), ОАО «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей), Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) и др.

Диссертационная работа Сулова Е.А. полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физико-химического материаловедения, а соискатель достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 14 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 3. Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 11 тезисов докладов, опубликованных в материалах международных (7) и всероссийских (4) конференций. Общий объем ÷ 4,59 п.л./ 2,83 п.л. – авторский вклад. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

### **Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:**

1. Суслов Е.А. Исследование фазовых равновесий в системе Li - TiS<sub>2</sub> методом / Е.А. Суслов, О.В. Бушкова, Б.Д. Антонов, В.Т. Суриков, А.Н. Титов. Исследование фазовых равновесий в системе Li - TiS<sub>2</sub> методом ЭДС //Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 7. – С. 1106-1112. (0,80 п.л./0,64 п.л.).
2. Suslov E. A. Lithium intercalation into TiS<sub>2</sub> cathode material: phase equilibria in a Li–TiS<sub>2</sub> system / E. A. Suslov, O. V. Bushkova, E. A. Sherstobitova, O.G. Reznitskikh, A. N. Titov. // Ionics. – 2016. Vol. 22. – No. 4. – P. 503-514. (1,39 п.л./1,11 п.л.)
3. Shkvarin A.S. Chemical bond in Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> intercalation compounds: Dramatic influence of Fe concentration / A.S. Shkvarin, Y. M. Yarmoshenko, A. I. Merentsov, E. G. Shkvarina, E. A. Suslov, M. S. Brezhestovsky, O.V. Bushkova, A.N. Titov. // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P 106527–106539. (1,50 п.л./0,60 п.л.).

**На автореферат поступили положительные отзывы от:** заведующего лабораторией электрохимии ФГБУН Уфимский институт химии д.х.н. профессора Колосницына Владимира Сергеевича и старшего научного сотрудника лаборатории электрохимии УфХИХ РАН доцента к.х.н. Карасевой Елены Владимировны, г. Уфа; старшего научного сотрудника лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенный институт ядерных исследований к.ф.-м.н. Бобрикова Ивана Анатольевича, г.Дубна; ведущего сотрудника ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН к.х.н. Леонидова Ильи Аркадьевича, г.Екатеринбург; старшего научного сотрудника Центра Сколтеха по электрохимическому хранению энергии АНОО ВПО «Сколковский институт науки и технологий» к.х.н. Иванищева Александра Викторовича, г. Москва.

В отзывах отмечено, что проведенное в работе Сусллова Е.А. целенаправленное научное исследование отвечает насущным потребностям науки и сферы производства химических источников тока и является весьма

актуальным. Название диссертации полностью соответствует изложенному материалу, использованные в работе методы информативны, современны, адекватны задачам исследования. Полученные данные позволили автору внести существенные уточнения в фазовую диаграмму тройной системы Li – Ti – S и доказать существование нового соединения  $\text{Li}_{3.8}\text{TiS}_2$ , впервые представить фрагмент фазовой диаграммы квазибинарной системы Li -  $\text{TiSe}_2$ , выявить природу «блокирующего эффекта» при интеркаляции лития в слоистые дихалькогениды титана и предложить пути решения этой проблемы, существенно ограничивающей их обратимую интеркаляционную ёмкость. Автореферат отражает содержание диссертации. Выводы корректны и обоснованы. Результаты работы представляют интерес для практического применения изученных материалов в химических источниках тока. Каких-либо принципиальных замечаний в поступивших отзывах, в том числе, отзыве ведущей организации, не имеется.

**В поступивших отзывах имеются некоторые вопросы и замечания:**

1. Раздел «Актуальность и тема исследования» автореферата, на мой взгляд, как раз недостаточно поясняет актуальность выполненной работы. Создается впечатление, что система  $\text{Li-TiX}_2$  ( $\text{X}=\text{S,Se}$ ) является устаревшей. Актуальность работы становится понятной при чтении раздела «Степень разработанности темы исследования»; рекомендации для избавления от «блокирующего эффекта» в системе  $\text{Li - TiX}_2$  ( $\text{X} = \text{S, Se}$ ), носят только теоретический характер и не подтверждены практической попыткой их реализации в данной системе. (Бобриков И.А.)

2. За кадром остался вопрос, насколько работоспособными являются полученные материалы именно в электрохимическом плане. В то же время следует иметь в виду, что электрохимическое исследование синтезированных автором электродных материалов может представлять собой чрезвычайно объемную работу, которая может лечь в основу отдельной диссертационной работы. (Иванищев А.В.)

3. Какие значения удельной ёмкости и удельной энергии можно достичь в интеркалатах  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  при увеличении величины  $x$  до 3? (Леонидов И.А.)

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается широкой известностью Биккуловой Н.Н. и Улихина А.С. своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций по выполненным исследованиям, близким к проблеме работы соискателя, и, таким образом, способностью определить научную и практическую ценность представленной диссертации, а также отсутствием совместных проектов и печатных работ. Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью научных достижений ученых лаборатории процессов в химических источниках тока ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН в области физической химии.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:** разработана новая методика ампульного синтеза, не накладывающая ограничений на содержание лития в дихалькогенидах титана; **внесены** существенные уточнения в фазовую диаграмму тройной системы  $\text{Li} - \text{Ti} - \text{S}$  в области высоких содержаний лития (до  $\text{Li}/\text{Ti}=4:1$ ); **экспериментально доказано**, что предельная интеркалационная ёмкость  $\text{TiS}_2$  существенно превышает  $x=1$  и близка к  $x=3$ ; **впервые получено** и исследовано новое химическое соединение  $\text{Li}_{3.8}\text{TiS}_2$ ; **впервые построен** фрагмент фазовой диаграммы квазибинарной системы  $\text{Li} - \text{TiSe}_2$ ; показано, что трудности с синтезом интеркалатных соединений  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  обусловлены сложным характером фазовых равновесий; **впервые выполнены** сравнительные исследования распределения ионов лития в интеркалатных соединениях  $\text{LiTiS}_2$  и  $\text{LiTiSe}_2$  методом порошковой нейтронографии; получены структурные подтверждения двумерного характера миграции ионов лития в решётке  $\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ); **дано объяснение** причин «блокирующего эффекта», в основу которого положено предположение о первоочередном формировании (в условиях локального

избытка лития) фазы  $\text{Li}_{3-\delta}\text{TiS}_2$  с подавленной подвижностью ионов лития; **предложены** возможные способы модифицирования дихалькогенидов титана с целью преодоления «блокирующего эффекта»; **дано термодинамическое обоснование** применимости метода ЭДС для количественного исследования сдвига энергии Ферми под влиянием модифицирования решётки-хозяина.

**Теоретическая значимость исследования** определяется научной новизной полученных сведений о предельной интеркаляционной ёмкости и характере фазовых равновесий в квазибинарных системах  $\text{Li} - \text{TiX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ), значительно углубляющих существующие представления о природе интеркалатных соединений лития и слоистых дихалькогенидов титана.

**Предложено** теоретическое обоснование применимости метода ЭДС с использованием модифицированных электрохимических ячеек для исследования концентрационных изменений в электронной подсистеме в результате модифицирования решётки-хозяина путём предварительной интеркаляции или замещения атомов переходных металлов, которое расширяет границы применимости данного метода в научных исследованиях.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)** использован комплекс современных расчетных и экспериментальных методов исследования: растровая электронная микроскопия, структурная порошковая нейтронография, метод ЭДС, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой, дифференциальная сканирующая калориметрия, синхронный термический анализ, метод рентгеновской дифракции, использован программный пакет FullProf.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: предложена и апробирована** новая методика синтеза интеркалатных соединений лития и дихалькогенидов титана  $\text{TiS}_2$  и  $\text{TiSe}_2$  в температурном интервале  $200-300^\circ\text{C}$ , позволяющая получить образцы с равновесным фазовым составом и гомогенным распределением лития в интеркалатах при любом заданном соотношении

Li/Ti; **построенные** фрагменты фазовых диаграмм квазибинарных систем Li – TiX<sub>2</sub> (X=S, Se) и тройной системы Li – Ti – S носят справочный характер; **определены** направления поиска новых высокоёмких средневольтовых материалов положительного электрода для обратимых литиевых электрохимических систем; **предложена** простая и удобная электрохимическая методика для исследования изменений электронной структуры решётки-хозяина в результате модифицирования как функции состава.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- результаты получены с использованием современного сертифицированного и аттестованного оборудования, а также соответствующих программ обработки данных;
- использованы современные методики сбора и обработки исходной информации;
- показана воспроизводимость приводимых результатов;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

**Личный вклад соискателя состоит в** постановке задач исследования, анализе полученных данных и построении фрагментов фазовых диаграмм, в разработке термодинамического обоснования применимости метода ЭДС для исследования электронной структуры интеркалатных соединений, в разработке методики и синтезе интеркалатных соединений, в аттестации их фазового и химического состава, в анализе результатов рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции (при участии к.ф.-м.н. Шерстобитовой Е.А.), в подготовке образцов и проведении термического анализа (совместно с к.х.н. Резницких О.Г.), в проведении исследований методом ЭДС. Съёмка порошковых дифрактограмм выполнена к.х.н. Антоновым Б.Д. и к.ф.-м.н. Шерстобитовой Е.А., нейтронограмм - к.ф.-м.н. Шерстобитовой Е.А. и к.ф.-м.н. Губкиным А.Ф., электронная микроскопия – к.ф.-м.н. Малковым В.Б. и Панкратовым А.А., масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – Суриковым В.Т.



Диссертационная работа Сулова Е.А. является завершенной, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, в которой решена научная задача: построение фрагментов фазовых диаграмм квазибинарных систем Li – TiX<sub>2</sub> (X=S, Se) и установление предельной интеркалационной ёмкости TiX<sub>2</sub> по литию, что имеет высокую значимость для физической химии, в частности, химии интеркалатных соединений.

**На заседании 21 июня 2017 года диссертационный совет принял решение присудить Сулову Е. А. ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 15, «против» - нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Черепанов  
Владимир Александрович

Неудачина  
Людмила Константиновна

**21 июня 2017 г.**