

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Морховой Елизаветы Александровны

КОМБИНИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НОВЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

по специальности 1.4.4 Физическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа Морховой Елизаветы Александровны посвящена разработке и апробации теоретических методов прогнозирования ионной проводимости в кристаллических веществах и поиску с помощью этих методов потенциальных новых твердых электролитов и катодных материалов для ионных аккумуляторов. Актуальность работы не вызывает сомнений, так как распространенные с настоящее время литий-ионные аккумуляторы обладают рядом недостатков, из которых, по-видимому, наиболее важным является высокая стоимость их компонентов, содержащих кобальт и особенно литий, мировые запасы которого близки к исчерпанию. В связи с этим в мире предпринимаются значительные усилия по поиску новых катион-проводящих веществ, которые могут послужить заменой литиевым материалам. Теоретические разработки, которые позволят облегчить такой поиск нельзя не приветствовать. Это в полной мере относится и к материалам для твёрдооксидных топливных элементов. В данном случае основная проблема – снижение рабочей температуры такого элемента и повышения его химической стабильности в различных средах. Особенно ценны универсальные методы поиска, которые основаны на общих принципах, позволяющих распознавать как катионную, так и анионную проводимость. Именно такие методы были разработаны Морховой Е.А.

В своей работе диссертант использовала современные теоретические методы моделирования кристаллической структуры на качественном (геометрико-топологический подход), полуколичественном (метод валентных усилий связи) и количественном уровне (методы теории функционала плотности, упругой эластичной ленты и Монте Карло). Применение этих методов в совокупности и скоррелированность полученных результатов делали теоретические выводы особенно надежными. Использовалось современное программное обеспечение, в том числе комплекс программ ToposPro, который по результатам работы был дополнен новыми возможностями геометрико-топологического анализа ионной проводимости. Достоверность прогнозов была подтверждена синтезом и

измерением электропроводящих свойств веществ, найденных теоретическим скринингом баз данных. Что особенно важно, проверка проводилась независимо в различных исследовательских организациях Российской Федерации.

Основным результатом рецензируемой работы является гибридный подход, который объединяет упомянутые выше теоретические методы моделирования и обеспечивает надежное детектирование наличия заметной ионной проводимости. Отметим, что до диссертанта данный подход для массового поиска ионных проводников не применял никто. В отдельных работах использовалось сочетание метода валентных усилий связи и теории функционала плотности для исследования конкретных соединений. Метод валентных усилий связи применялся также для скрининга баз данных, однако сам по себе он не дает возможности количественно охарактеризовать проводимость. Морхова Е.А. не только разработала саму концепцию гибридного подхода, но и усовершенствовала первую его составляющую - геометрико-топологическое моделирование проводимости с использованием разбиения Вороного пространства кристалла. Данный метод параметризован для ряда катионов, а также впервые успешно апробирован для поиска анионной проводимости.

Вторым существенным достижением диссертанта является составление полного списка веществ, в кристаллической структуре которых может наблюдаться катионная проводимость. Для некоторых веществ из полученного списка проводимость была доказана экспериментально в совместных работах диссертанта с другими исследовательскими группами. Информация по всем найденным веществам внесена диссертантом в Интернет-сервис <https://batteryaterials.info> и может свободно использоваться всеми исследователями, работающими в данной тематике. Более того, данный сервис и сам гибридный подход уже активно используются различными научными группами для поиска новых и исследования вновь синтезированных ионпроводящих материалов. Таким образом, диссертационная работа является редким примером непосредственного внедрения теоретических методов в широкую научную практику уже в процессе выполнения самого исследования.

Наконец, интерес представляют и выявленные зависимости «химический состав - проводимость», а также «структурные особенности каркаса - проводимость», которые могут быть использованы для создания новых аккумуляторных элементов. Уже изученные вещества с Zn-ионной проводимостью (ZnM_2O_4 , $M=Cr, V, Fe$; ZnP_2O_6 , $Zn_3S_2O_9$) могут быть использованы для создания полностью твердотельного цинк-ионного аккумулятора; $MgNb_2O_6$ и Pt_2MoO_6 , в которых найден исключительно ионный тип

проводимости, могут быть рассмотрены как перспективные твердые электролиты для топливных элементов, а другие изученные кислород-проводящие соединения, обладающие смешанной электрон-ионной проводимостью, могут выступать в качестве катодных материалов.

В целом диссертация Морховой Елизаветы Александровны является логически законченным научным исследованием в области геометрико-топологического анализа кристаллических структур с использованием кристаллохимических и квантовохимических методов прогнозирования новых суперионных проводников. В результате проведенного научного исследования впервые охарактеризовано 736 новых потенциальных кристаллических ионных проводников, информация по которым находится в свободном доступе в сети Интернет и уже используется. Разработанный теоретический подход и полученные результаты можно рекомендовать к применению в работе всех научных групп, занимающихся поиском и разработкой новых катодных материалов, твердых электролитов, суперионных проводников. В частности, в Российской Федерации результаты диссертации могут быть использованы в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.

По работе имеются следующие замечания:

1. В диссертации не обсуждаются подробно расхождения между тремя основными теоретическими методами, использованными в гибридном подходе. Были ли обнаружены случаи, когда один метод указывает на возможность ионной проводимости, а другой отрицает такую возможность? Чем такие расхождения могут быть обусловлены и какой окончательный вывод в этом случае дает гибридный подход?

2. Параметры геометрико-топологического подхода для анионной проводимости найдены на примере только нескольких кристаллических структур. Насколько они надежны? Можно ли их рекомендовать для поиска других анионных проводников?


3. В диссертации обнаружено, что увеличение поляризуемости каркасного иона и уменьшение его электроотрицательности приводит к увеличению ионной проводимости. В то же время указывается, что для достижения максимальной проводимости разница в электроотрицательностях рабочего иона и иона окружения должна быть минимальной, то есть электроотрицательность рабочего иона должна стремиться к электроотрицательности иона окружения. Нет ли противоречия в этих двух утверждениях?

Указанные замечания не снижают общего высокого уровня представленного

исследования, основные результаты и выводы которого оригинальны, надежны и достоверны. По материалам диссертационной работы опубликовано 26 работ, в том числе 8 статей и глава в монографии в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работ представлены на 11 российских и международных конференциях. Работа выполнена в рамках проектов Мегагранта Правительства Российской Федерации, Российского Научного Фонда и Российского Фонда Фундаментальных Исследований. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Таким образом, диссертация Морховой Елизаветы Александровны является научно-квалификационной работой, в которой содержится **решение задачи** прогнозирования новых суперионных проводников с использованием кристаллохимических и квантовохимических методов, изложены новые научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Илюшин Григорий Дмитриевич,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59
+7 (499) 135-63-11
office@crys.ras.ru

 / Илюшин Г. Д. /

« 19 » сентября 2022 г.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
К.Ф.-М.Н.

 Л.А. Дадинова

