

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Морховой Елизаветы Александровны «Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — Физическая химия

Актуальность работы

Работа Морховой Е.А. посвящена исследованию вариантов скрининга структур кристаллических соединений как потенциальных новых ионных проводников. Её целью являлась разработка комбинированных кристаллохимических и квантово-химических методов прогнозирования СИП в качестве компонентов МИА и ТОТЭ и применение этих методов для теоретического поиска новых кристаллических ионных проводников с разными типами рабочих ионов. В качестве **объектов исследования выбраны** катионные проводники с одно- и мультивалентными рабочими ионами (Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) и кислородные проводники со структурами типа перовскита, колумбита, молибдаты редкоземельных элементов. Данная работа несомненно актуальна, поскольку поиск новых ионных проводников для создания эффективных и безопасных электрохимических систем хранения и преобразования энергии остается важнейшей задачей современного материаловедения.

Тематика работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.) и соответствует заявленной специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Работа выполнена в рамках проектов Мегагранта «Методы теоретического прогнозирования материалов с заданными физическими свойствами» (договор № 14.B25.31.0005), Российского Научного Фонда «Теория, методы моделирования и направленный поиск новых высоковалентных ионных проводников методами кристаллохимического анализа и квантово-механического моделирования» (проект № 19-73-10026) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований «Комбинированные методы прогнозирования ион-проводящих материалов нового поколения: разработка и экспериментальное тестирование» (проект № 20-33-90018).

Научная новизна представленного исследования заключается в следующем:

- для моделирования диффузии одно- (K^+ , Ag^+) и мультивалентных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) катионов и анионов (O^{2-}) использован и впервые параметризован метод кристаллохимического анализа ионной проводимости;
- для анализа ионной проводимости в соединении разработан комбинированный кристаллохимический и квантово-химический подход, который заключается в последовательном применении геометрико-топологических критериев подвижности ионов, анализа распределения валентных усилий связи в ионной

решетке и квантово-химического моделирования барьеров миграции ионов в рамках теории функционала плотности;

- для теоретически выбранных 736 потенциальных новых ионных проводников рассчитаны карты миграции ионов и определена размерность проводимости;
- для катионных проводников обнаружены корреляции между поляризуемостью, электроотрицательностью (ЭО) каркасных ионов и величиной их энергии миграции;

-установлено наличие кислородной проводимости в некоторых структурах типа перовскита (LaAlO_3 , LaInO_3 и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$), колумбита ($\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ $x = 0; 0.1; 0.2$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Cu}$) и молибдатах РЗЭ (Ln_2MoO_6 , $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Теоретическая и практическая значимость.

Разработанные методы анализа ионной проводимости, поиска путей миграции ионов в структуре кристаллов, заключающиеся в комбинации геометрико-топологического подхода с квантовохимическими расчетами полезны для поиска новых и исследования вновь синтезированных ионпроводящих материалов. Информация по 736 спрогнозированным новым потенциальным кристаллическим ионным проводникам внесена авторами в Интернетсервис <https://batterymaterials.info>. Выявленные теоретически зависимости проводимости от химического состава, структурных особенностей каркаса могут послужить основой для создания новых элементов МИА и ТОТЭ. Изученные вещества с Zn-ионной проводимостью (ZnM_2O_4 , $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$; ZnP_2O_6 , $\text{Zn}_3\text{S}_2\text{O}_9$) могут привлечь внимание в качестве компонентов для организации полностью твердотельного цинк-ионного аккумулятора; MgNb_2O_6 и Pr_2MoO_6 , в которых доминирует ионный тип проводимости, могут быть интересны в качестве твердых электролитов для ТОТЭ. Кислород-проводящие соединения, являющиеся смешанными электрон-ионными проводниками, могут представлять интерес для разработки катодных материалов для ТОТЭ.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложения. Материал изложен на 141 странице и содержит 24 рисунка, 30 таблиц и список литературы, состоящий из 254 наименований. Приложение содержит 15 таблиц.

Апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликовано 26 работ, в том числе глава в монографии, 8 статей и 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

Во **введении** представлены актуальность темы исследования, цель работы и поставленные задачи, выбор объектов исследования, научная новизна,

теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов, структура и объём диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором основное внимание уделено особенностям строения кристаллических ионных проводников и предпосылкам высокой ионной проводимости в них, анализу экспериментальных методов исследования ионной проводимости в твёрдых телах и современных методов её моделирования. Рассмотрены методы моделирования ионной диффузии: кристаллохимический анализ (геометрико-топологический - ГТ), метод валентных усилий связи (ВУС), классическая молекулярная динамика (МД), кинетическое Монте-Карло моделирование (КМК) и квантово-химические расчёты при помощи теории функционала плотности (ТФП). Определены параметры отбора потенциальных ионных проводников по критериям устойчивости, емкости, величине энергии миграции ионов. В конце главы приводится сравнение результатов теоретических расчётов и эксперимента и описание специализированных баз данных по кристаллическим ионным проводникам.

Во **второй главе** изложена экспериментальная часть диссертационной работы. Описаны объекты исследования (катионные и анионные проводники), информация по их строению взята из ICSD. Детально описана процедура теоретического анализа ионной проводимости с использованием ГТ анализа, ВУС- и ТФП-моделирования. ГТ анализ, основанный на разбиении кристаллического пространства на полиэдры Вороного, реализован в программном пакете ToposPro. Описаны условия формирования карт миграции ионов в результате определения радиусов элементарных пустот и каналов в полиэдрах Вороного. Автором проведена параметризация ГТ метода (подобраны величины $R_{sd}(\text{min})$ и $r_{chan}(\text{min})$, обеспечивающие периодические карты миграции для 918 известных ионных проводников и катодных материалов с проводимостью по выбранным для исследования ионам. По результатам скрининга найдено 736 новых потенциальных катионных проводников, в структуре которых реализуются 1D, 2D или 3D карты миграции. Для выявленных новых СИП с переходными элементами рассчитана теоретическая гравиметрическая емкость. Для определения возможности смешанной проводимости выполнены расчеты энергии миграции для каждого иона в соединениях ВУС - методом (программа softBV),. Для более точной оценки E_m и энергий образования вакансий в структуре (E_v , эВ). применяли ТФП расчёты (программа VASP). Размерность карты миграции при ТФП моделировании определяли из анализа путей миграции с минимальными значениями энергий миграции, необходимыми для образования 1D, 2D или 3D карт миграции. В качестве допустимых значений энергии миграции для одновалентных катионных проводников были приняты $E_m < 0.5$ эВ, для высоковалентных катионов - $E_m < 0.9$ эВ. Наибольший практический интерес представляют ионные проводники, в которых реализуются 2D или 3D карты миграции, которые обеспечивают непрерывность ионной проводимости в поликристаллических образцах на

границах зерен. Таким образом, впервые предложен и опробован на большой выборке комбинированный подход к анализу ионной проводимости, сочетающий три метода моделирования. Дополнительно для ряда перспективных структур при помощи кинетического Монте-Карло моделирования (softBV) определена ионная проводимость при комнатной температуре (σ_{rt}).

Использование современных методов исследования, программного обеспечения и оборудования обеспечило выполнение автором поставленных задач и достоверность полученных результатов.

В **третьей главе** представлены полученные в работе результаты и их обсуждение. В первом разделе обсуждаются результаты моделирования катионного транспорта одновалентных рабочих ионов в виде моделирования Li^+ -ионной диффузии в $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и теоретического поиска новых K^+ - и Ag^+ -ионных проводников в тернарных и кватернарных соединениях.

Для Li -избыточных разупорядоченных оксидах со структурой каменной соли $\text{Li}_{1+x}\text{M}_1\text{-yO}_2$ (M – переходный металл), которые обладают высокой емкостью (250-300 мАч/г) методами ГТ и ВУС установлено, что в структурах реализуются идентичные 3D карты миграции Li^+ , которые показывают разрывы в областях концентрации ионов марганца, что затрудняет диффузию катиона (подтверждается ТФП расчетами). По данным ТФП $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}$ обладает меньшей энергией миграции, чем $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии лития (метод гальваностатического прерывистого титрования) подтверждают облегченную диффузию лития в титансодержащей структуре.

Двухэтапный скрининг (ГТ и ТФП) был применен для поиска новых K^+ ионных проводников среди оксидных соединений (из 211 потенциальных СИП, проведены ТФП расчеты для 18 перспективных упорядоченных структур) и для поиска новых Ag^+ - тернарных и кватернарных сульфидов и селенидов. Из 87 потенциальных проводников (ГТ) для 13 перспективных упорядоченных соединений, были рассчитаны E_m для Ag^+ -иона при помощи ТФП подхода которые позволили выделить наиболее перспективные СИП, имеющие низкие значения энергии миграции, были определены перспективные катодные материалы. В разделе обсуждаются причины рассогласования миграционных карт полученных с использованием ГТ и ТФП подходов. Установлена взаимосвязь между составом каркаса структуры (электроотрицательностью каркасного иона) и катионной проводимостью. Во втором разделе **главы** представлен поиск катионных проводников с мультивалентными рабочими ионами - поиск с Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -ионных проводников в тернарных и кватернарных соединениях (оксидах и халькогенидах). Для дальнейшего ТФП моделирования 22 упорядоченных оксида с наиболее простыми картами миграции мультивалентных катионов были выбраны из 246 структур. Соединения $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ ($E_m(2D)=0.41$ eV, $E_g=0.25$ eV), $\text{Mg}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$ ($E_m(3D)=0.9$ eV, $E_g=0.0$ eV) являются потенциальными катодными материалами, а MgGeO_3 ($E_m(3D)=0.91$ eV, $E_g=3.78$ eV) – ТЭЛ

Из совокупности тернарных и кватернарных оксидов выполнен отбор потенциальных Zn^{2+} -содержащих проводников. Из 83 соединений, определенных как новые СИП по результатам ГТ подхода, выявлены 27 структур с $E_m < 0.8$ эВ ВУС-методом. По результатам комбинирования ГТ, ВУС, КМС и ТФП подходов автор пришел к выводу, что шпинелеподобные соединения ZnM_2O_4 ($M=Fe, V, Cr$) являются перспективными катодными материалами, а ZnP_2O_6 и $Zn_3S_2O_9$ можно рассматривать как возможный электролит для полностью твердотельного цинк-ионного аккумулятора. Комбинация ГТ, ВУС и ТФП подходов была применена автором для поиска потенциальных ионных проводников и катодов с Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -рабочими ионами среди тройных и четверных халькогенидов. В результате скрининга базы данных было обнаружено 29 Mg^{2+} -, 17 Ca^{2+} -, 28 Zn^{2+} -, 35 Al^{3+} -проводящих структур, ранее не описанных в литературе в качестве СИП. При применении ВУС расчёта выявлено 11 стабильных структур халькогенидов, для которых $E_m < 0.6$ эВ, $\Delta E_m > 0.15$ эВ, $GII < 0.26$. и 5 структур, в которых не выполнялось условие стабильности ($GII > 0.26$). По результатам квантово-химического моделирования для 9 соединений из 16 найденные значения энергии миграции высоковалентного катиона были менее 0.9 эВ и они могут оказаться перспективными ионными проводниками.

В третьем разделе **главы** описывается моделирование O^{2-} анионной диффузии. Комбинированный теоретический анализ был использован для анализа O^{2-} -ионной миграции в структурах типа перовскита $LaAlO_3$ и $LaInO_3$. По результатам всех стадий анализа в соединениях обнаружены предпосылки для 3D диффузии ионов кислорода. Количественные ВУС и ТФП расчёты показали, что более высокая ионная проводимость ожидалась в фазах с индием и подтвердилась экспериментально: энергии активации диффузии в $LaInO_3$ оказались меньше, чем в $LaAlO_3$ вследствие меньшей степени ионности связи между кислородом и индием. Впервые автором осуществлен анализ O^{2-} -ионной диффузии в колумбите $MgNb_2O_6$. Комплексный теоретический анализ определил возможность только кислородной проводимости, что было подтверждено экспериментально.

Полученные результаты моделирования по стадиям представлены в виде карт миграции рабочих ионов и сопровождаются таблицами, в которых приведены расчетные характеристики сопутствующие ионной проводимости (радиусы элементарных пустот и каналов энергии миграции ионов, оценка стабильности структуры, теоретической гравиметрической емкости и др.).

Результаты, представленные в диссертационной работе, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости, получены с использованием современного программного обеспечения, подтверждаются экспериментальными методами исследования ионных проводимости и не вызывают сомнений.

Выводы по работе конкретны, убедительны, соответствуют полученным результатам. По совокупности приведенных в диссертации результатов и выводов можно считать, что **поставленная цель достигнута**, а задачи решены.

Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы. Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены, текст написан ясно, грамотно и убедительно.

Замечания и вопросы по содержанию диссертационной работы

1. В результате определения карт миграции иона лития был установлен факт разрыва путей миграции в областях концентрации ионов марганца в обоих исследованных соединениях : титан – и ниобийсодержащих оксидах (рис.11, стр.64). Отмечались ли подобные явления в других литий-марганец содержащих ионных проводниках ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_z\text{Co}_y\text{O}_2$. стр. 50), возможно в рамках ГТ подхода?
2. На картах 3D миграции кислорода, определенных ТФП методом указан широкий спектр энергий миграции от 0.09 до 1.73 эВ (рис.18, стр.75). Эти данные требуют пояснения: как может влиять наличие путей миграции с низкими энергиями на диффузию кислорода и ионную проводимость.
3. По результатам квантово-химического моделирования к потенциальным СИП были отнесены ряд оксидных и халькогенидных соединений с энергиями миграции высоковалентных ионов меньшими 0.9 эВ (табл. 9,10, стр.75,76). В таблицах представлена информация о параметрах катионной диффузии по данным ВУС и ТФП расчетов. Вызывает вопрос отсутствие в таблицах величин энергии запрещенной зоны для ряда соединений, были ли выполнены расчеты E_g в процессе оптимизации структур. Было бы полезно оценить, как согласуются между собой расчетные величины E_g , величины из базы данных и определенные экспериментально на примере исследуемых соединений.
4. Важной характеристикой катодных материалов является емкость. В литературном обзоре приведено сопоставление объемной емкости материалов, содержащих двух- и трехзарядные катионы ($\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}, \text{Al}$). В обсуждении результатов для потенциальных ионных проводников приводится рассчитанная гравиметрическая емкость (для соединений с вероятной компонентой электронной проводимости и содержащих переходные металлы). Имеются ли сведения о емкостных характеристиках (расчетных или экспериментальных) катионных проводников для соединений с мультивалентными катионами сурьмы и мышьяка с низкими E_m (табл.6 стр.65)? С чем связаны отличия величин гравиметрических емкостей для составов, содержащих ниобий, тантал в высших степенях окисления $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (табл.П11).
5. В работе при сопоставлении данных, полученных в результате теоретических расчетов с экспериментально полученными характеристиками ионного переноса соединений, очень кратко представлены экспериментальные исследования. Было бы полезно при сопоставлении данных по конкретным соединениям указывать не только коллектив авторов и метод экспериментального определения характеристик, но также и ссылку на соответствующую публикацию.

Указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на её общую высокую оценку.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.

Разработанные в диссертационной работе подходы и полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования известных и разработки новых ион - проводящих систем.

Заключение

В целом, диссертационная работа Морховой Е. А. «Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников», представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, в котором содержится решение фундаментальной проблемы: разработки комбинированных кристаллохимических и квантово-химических методов прогнозирования СИП в качестве компонентов МИА и ТОТЭ и применение этих методов для теоретического поиска новых кристаллических ионных проводников с разными типами рабочих ионов. По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Морхова Елизавета Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4— Физическая химия.

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник лаборатории материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.21 – химия твердого тела), доцент,
167000, Республика Коми,
г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
+7(8212) 21-99-16
E-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

30 сентября 2022 г.

Подпись Пийр И.В. заверяю:
Ученый секретарь, к.х.н. Клочкова Ирина Владимировна



Handwritten signature

Handwritten signature