

О Т З Ы В

на автореферат кандидатской диссертации Морховой Елизаветы Александровны
«Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы
прогнозирования новых суперионных проводников».

Диссертационная работа Е.А.Морховой посвящена разработке комбинированных кристаллохимических и квантово-химических методов прогнозирования транспортных свойств кристаллических ионных проводников и применению этих методов для теоретического поиска новых твёрдых электролитов с высокой проводимостью по различным одно- и мультивалентным катионам, а также анионам кислорода.

В настоящее время лидирующее место среди химических источников тока (ХИТ) для питания бытовой электроники занимают литиевые и литий-ионные аккумуляторы. Однако в связи с ограниченными ресурсами литиевого сырья возникла необходимость разработки новых высокоэнергетических ХИТ, не содержащих лития. По этой причине в последнее время резко увеличилось число работ, посвящённых натрий-, калий-, магний-, цинк-, алюминий-ионным и др. аккумуляторам. Другой наметившейся тенденцией является переход к полностью твердофазным ХИТ. Обе отмеченные тенденции заставляют отказаться от жидких электролитов, используемых в настоящее время и перейти к твёрдым электролитам с проводимостью по соответствующему иону. Если в области литий-, натрий- и калийпроводящих твёрдых электролитов определённый прогресс достигнут, то твёрдые проводники с достаточно высокой проводимостью по двух- и более зарядным катионам к настоящему времени практически отсутствуют. Это делает разработку методов целенаправленного поиска твёрдых электролитов с проводимостью по различным ионам, чему и посвящена диссертационная работа Морховой Елизаветы Александровны, одной из актуальных задач физической химии и электрохимии твёрдого тела.

Методы прогнозирования транспортных свойств кристаллических твёрдых тел, использовавшиеся ранее, основывались на кристаллохимических критериях, на анализе распределения валентных усилий связи или на квантовохимическом моделировании барьеров миграции ионов в рамках теории функционала плотности. Рассматриваемая работа посвящена разработке комбинированного метода, состоящего в последовательном применении всех указанных методов. Такой подход к прогнозированию ионной проводимости твёрдых электролитов применён впервые и характеризует высокую степень новизны, заключающуюся в работе.

В результате проведённого анализа автором найдены 736 соединений, которые можно рассматривать в качестве потенциальных ионных проводников или катодных материалов. Экспериментальное подтверждение высокой проводимости хотя бы у части рассмотренных автором материалов должно открыть новые возможности для разработки полностью твердофазных ХИТ, не содержащих в составе лития. Применение использованных автором методов прогнозирования транспортных свойств к уже известным суперионным проводникам может позволить выявить новые, ранее не учитываемые факторы, влияющие на ионную проводимость и в свою очередь дать толчок к совершенствованию методов прогнозирования. Оба эти фактора говорят о практической значимости результатов, полученных в ходе выполнения автором диссертационной работы. Актуальность и практическая значимость рассматриваемой работы подтверждает также то обстоятельство, что она была поддержана Мегагрантом (договор № 14.В25.31.0005) и грантами РНФ (проект № 19-73-10026) и РФФИ (проект № 20-33-90018).

Работа выполнена на современном уровне с использованием геометрико-топологического анализа, метода валентных усилий связи и квантово-химического моделирования ионной диффузии методом теории функционала плотности. Исследование выполнено с широким применением современного программного обеспечения. Для ряда кислородпроводящих соединений были проведены электрохимические измерения, которые согласуются с результатами теоретического прогноза. Полученные автором результаты отражены в 26 публикациях, в том числе 8 статей и глава в монографии в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Согласно уравнению (3), стр. 9, $r_{\text{chan}}(\text{min}) = \gamma(r_{\text{wi}} + r_{\text{env}})$, где r_{wi} и r_{env} – радиусы соответственно подвижного иона и противоиона жёсткой решётки. Однако радиус подвижного иона зависит от координационного числа (см., например, шкалу ионных радиусов Шеннона), а значит от формы «окна», отделяющего занятую позицию в кристаллической решётке от свободной, т.е. $r_{\text{chan}}(\text{min})$ не является константой для разных соединений с проводимостью по данному катиону. Может ли, по мнению автора, неучёт этого обстоятельства повлиять на конечные выводы?
2. Коэффициент деформации γ , учитывающий возможную поляризацию, зависит не только от природы подвижного иона, но и от природы противоионов жёсткой

решётки, однако в табл.2 γ при одном и том же подвижном катионе в случае оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов имеет одно и то же значение;

3. Имеется ряд замечаний по рис.7: 1) когда речь идёт о сопоставлении подвижности носителей тока обычно сравнивают не значения проводимости при фиксированной температуре, а величины энергии активации, это же относится и к табл. 7; 2) образец 3 содержит 3,8 атома Ag на моль, а не 4, как образцы 1 и 2, т.е. характеризуется меньшей концентрацией носителей тока, поэтому корректность сравнения величин электропроводности соединений 1,2 и 3 вызывает сомнения; 3) радиус иона олова (левая часть графика), для соединений 3 и 5 имеет разные значения; 4) на левой части графика соединение 7 (Ag_7TaS_6) имеет более высокую проводимость по сравнению с ниобийсодержащим аналогом (6), а на правой – наоборот.
4. В одном из пунктов, характеризующих научную новизну работы (п.4, стр.5 автореферата), а также в выводах (п.4, стр. 17) сказано: «Для катионных проводников обнаружены корреляции между поляризуемостью, электроотрицательностью каркасных ионов и величиной энергии миграции». Однако эти корреляции известны уже довольно давно. Так, увеличение подвижности носителей тока при возрастании поляризуемости катионов каркаса было отмечено в «Электрохимия», 1993. Т. 29, №8, с. 1037-1039, влияние на ионную проводимость электроотрицательности катионов жёсткой решётки рассмотрено в цикле работ Хагенмюллера с сотрудниками (Mat. Res. Bull. 1976-1979). Заслуга автора заключается в том, что она подтвердила влияние указанных факторов для широкого круга рассмотренных ею соединений, которые согласно проведённому анализу могут иметь высокую электропроводность.
5. Стр.16, строки 5-6 перед табл.8: квантово-химическое моделирование проводилось «для 9 структур, в которых $\sigma_n < 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ » и далее: в примечании ** к табл.8 сказано: « $\text{Zn}_2\text{S}_3\text{O}_9$ предложен в качестве перспективного СИП, поскольку...имеет низкое значение σ_n » - почему в качестве перспективных твёрдых электролитов выбираются соединения с наиболее низкой электропроводностью?
6. Автор утверждает (стр.14-15), что «замена каркасного иона на ион с большей электроотрицательностью увеличивает прочность связи носителей тока с каркасом и снижает ионную проводимость в изоструктурных соединениях». Также на стр. 17, п.4 сказано: «для достижения максимальной проводимости разница в ЭО рабочего иона и иона окружения должна быть минимальной». Эти утверждения справедливы, если под «каркасным ионом» и «ионом окружения» в терминологии

автора понимать анионы жёсткой решётки. Каркас рассматриваемых автором катионных проводников включает как анионы, так и катионы, и при анализе электропроводности необходимо рассматривать не только разницу электроотрицательностей подвижных катионов и анионов каркаса, но и разницу электроотрицательностей катионов и анионов жёсткой решётки. Чем эта разница меньше, тем выше ковалентность каркаса и тем, как правило, менее прочна связь с ним носителей тока.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Автором проделана большая работа по теоретическому анализу транспортных характеристик кристаллических твёрдых тел и выявлению на основе этого анализа соединений, перспективных в качестве твёрдых электролитов или катодных материалов для высокоэнергетических химических источников тока. Диссертационная работа Е.А.Морховой содержит решение задачи, имеющей значение для развития физической химии и, таким образом, соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учёных степеней. Считаю, что работа Морховой Е.А. по актуальности поставленной задачи, объёму выполненной работы, новизне и практической значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, Российская федерация,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
Вед.н.сотр. лаборатории химических источников
тока, д.х.н., специальность 1.4.6. Электрохимия.
shekhtman@ihte.uran.ru, (343)362-35-37
Шехтман Георгий Шаевич

Подпись Г.Ш.Шехтмана удостоверяю:
учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН,
кандидат химических наук



/Г.Ш.Шехтман/

/Кодинцева А.О./

« 4 » августа 2022 г.