

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет»



Микушев С.В.

«10» сентября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
на диссертационную работу
Морховой Елизаветы Александровны
«Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Разработка новых химических источников тока (ХИТ) – традиционное направление научных и практически весьма значимых физико-химических исследований. В последние годы среди исследований и конструирования различных источников актуальными задачами для современного материаловедения являются поиск и разработка новых катодных и анодных материалов, электролитов для новых типов металл-ионных аккумуляторов (МИА) и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в условиях повышенных температур (800-1000 °С), находящих применение в крупных стационарных установках мощностью ~1 МВт, силовых установках водного транспорта и других устройствах. Последние дешевы, безопасны и обладают высокой эффективностью преобразования химической энергии топлива в электрическую (свыше 70%).

В состав МИА и ТОТЭ входят электроды (анод и катод), в частности, на основе неорганических материалов, обладающие ионной проводимостью, обусловленной диффузией интеркалируемых ионов. Поиск неорганических материалов для этих приложений может быть значительно ускорен за счёт моделирования ионного транспорта в кристаллах и теоретических расчётов параметров транспорта заряда, позволяющих найти наиболее перспективные структуры для последующей экспериментальной проверки.

В настоящее время внимание электрохимиков нацелено на создание полностью твёрдотельного ионного аккумулятора (all-solid-state-battery), отличающегося безопасностью и эффективностью работы и содержащего твёрдый электролит (ТЭЛ, или суперионный проводник, СИП). СИП – это кристаллический материал, обладающий высокой ионной проводимостью, обусловленной диффузией определенного иона. Отличительной чертой СИП считают наличие свободного пространства (полостей и каналов) в структуре кристалла, в котором может перемещаться рабочий ион. Анализ

свободного пространства и дальнейшее моделирование ионного транспорта в кристаллах позволяет на первых этапах исследований отобрать наиболее перспективные структуры для последующей экспериментальной проверки.

Электродные материалы должны обладать смешанной ион-электронной, а электролит – ионной проводимостью. В МИА электролит обладает катионной проводимостью, а в ТОТЭ анионной, которая осуществляется за счёт миграции ионов кислорода.

В работе кроме скрининга новых ионных проводников, осуществленного с помощью инструментов теоретического анализа, были синтезированы и экспериментально протестированы некоторые перспективные проводники – неорганические соединения оксиды и соли переходных металлов.

Диссертационная работа Моховой Е.А. представляет **оригинальное фундаментальное исследование, научная новизна** которого определяется разработкой комбинированного кристаллохимического и квантово-химического подхода к анализу ионной проводимости, 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.

В работе решались следующие **задачи** по: 1) модификации метода кристаллохимического анализа ионной проводимости в структурах с положительно и отрицательно заряженными рабочими ионами различного типа; 2) разработке комбинированного кристаллохимического и квантово-химического подхода к анализу ионной проводимости и поиск с его помощью новых одно- (Li^+ , K^+ , Ag^+) и мультивалентных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) катионных проводников компьютерным скринингом базы данных по кристаллическим структурам неорганических веществ (ICSD) с последующим расчётом энергий миграции катионов для перспективных СИП; 3) поиску методами кристаллохимического анализа новых кислород-ионных проводников и расчёт энергий миграции кислорода в структурах типа перовскита, колумбита и молибдатах РЗЭ; 4) поиску корреляций между химическим составом, структурными особенностями и ионной проводимостью твёрдых тел.

Решение первых трёх задач позволило найти корреляции между химическим составом, структурными особенностями и ионной проводимостью твёрдых тел, по сути, решить четвёртую, что в свою очередь даст обоснованный выбор состава реагентов в различных химических источниках тока. Подобная постановка задач в диссертационной работе Е.А. Морховой определяет несомненную актуальность и практическую значимость этого исследования.

При выборе новых компонентов электродов и электролитов исследователи сталкиваются с тем, что путём экспериментального подбора вынуждены установить сочетание компонентов системы и выяснить механизмы процессов, протекающих при окислении-восстановлении активных компонентов. Первое обстоятельство затрудняет и даже в какой-то мере удлиняет путь открытия новых электроактивных материалов. Поэтому важной задачей исследования Е.А. Морховой являлась разработка подхода к анализу ионной проводимости существующих проводников компьютерным скринингом базы данных по кристаллическим структурам неорганических веществ (ICSD) с последующим расчётом энергий миграции ионов для перспективных компонентов ХИТ.

Подобная постановка задач в диссертационной работе Е.А. Морховой определяет несомненную **актуальность и практическую значимость** исследования.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру; она состоит из введения, литературного обзора и экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложений. Материал изложен на 141 странице и содержит 24 рисунка, 30 таблиц и список литературы, состоящий из 254 ссылок.

Первая глава представляет собой обзор литературы, который включает описание областей применения кристаллических ионных проводников, особенностей строения СИП и предпосылок высокой ионной проводимости в них. Рассмотрены основные экспериментальные методы анализа ионной проводимости в твёрдых телах и современные методы моделирования ионной диффузии: кристаллохимический (геометрико-топологический, ГТ) анализ, метод валентных усилий связи (ВУС), классическая молекулярная динамика, классическая молекулярная динамика, КМС моделирование и квантово-химические расчёты при помощи ТФП. 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), данные по строению которых были взяты из ICSD, а также актуальность их использования. Скрининг ICSD проводился по катионам и анионам. Описаны процедура теоретического анализа ионной проводимости с использованием ГТ анализа, ВУС- и ТФП-моделирования и методики проведения количественных расчётов ВУС-методом, который основан на определении отклонения суммы валентных усилий связи, сходящихся в данной точке пространства кристалла, окруженной ионами каркаса, от модуля степени окисления рабочего иона, с помощью программы softBV, а также квантово-химического моделирования в программе VASP.

Третья глава состоит из трёх частей, посвящённых различным проводникам. **Первая часть** посвящена моделированию катионного транспорта одновалентных рабочих ионов. Проведён анализ диффузии Li^+ в разупорядоченных структурах типа оксидов каменной соли; теоретический поиск новых K^+ -ионных проводников и теоретический поиск новых Ag^+ -ионных проводников. Определены перспективные катодные материалы. **Вторая часть** главы описывает поиск катионных проводников с мультивалентными рабочими ионами: Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -ионных проводников в тернарных и кватернарных соединениях (среди тернарных и кватернарных оксидов и халькогенидов). Также сделан отбор потенциальных Me^{n+} -содержащих проводников. По результатам комбинирования ГТ, ВУС, КМС и ТФП подходов определены соединения, которые являются перспективными катодными материалами и возможные для использования в качестве ТЭЛ. В **третьей части** главы впервые проведено моделирование O^{2-} -анионной диффузии на примере нескольких классов перспективных анионных проводников для ТОТЭ. Впервые проведено теоретическое и экспериментальное исследования ионной проводимости MgNb_2O_6 . Из теоретических расчётов установлена только анионная проводимость, что подтверждено экспериментально. Таким образом, MgNb_2O_6 может быть использован в качестве ТЭЛ для ТОТЭ. Впервые исследован механизм проводимости в структурах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). Теоретические энергии миграции и экспериментальная энергия активации диффузии кислорода коррелируют между собой.

Экспериментальные измерения проводимости при изменении парциального давления кислорода показали, что структуры Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) являются смешанными электрон-ионными проводниками с проводимостью $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$. В структуре Pr_2MoO_6 доминирует ионный тип проводимости ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

С помощью проведенных исследований автором показана универсальность предложенной комбинированной схемы теоретического анализа проводимости для разных типов рабочих ионов при любом составе ионного каркаса. Выбранная схема (ГТ подход и ВУС) обеспечивает наиболее быструю и точную оценку ионной проводимости, причем использованные в ней методы взаимно дополняют друг друга. ТФП подход наиболее точно моделирует проводимость и дает хорошее согласие с экспериментом на количественном уровне, однако чрезвычайно ресурсозатратен и может быть использован только для ограниченного числа наиболее перспективных веществ, отобранных в соответствии с ГТ и ВУС-прогнозами. Анализ полученных и литературных данных показал, что расчётная энергия миграции рабочего иона, определенная при помощи ТФП моделирования, как правило, оказывается ниже экспериментального значения, в то время как при ВУС расчётах зависимость обратная. Такое различие связано с особенностями методов. При ВУС моделировании не учитываются эффекты структурной релаксации в отличие от квантово-химического моделирования, тогда как при ТФП моделировании структура представляется в виде идеального кристалла. В реальном кристалле существуют дефекты, способствующие прерыванию ионной проводимости на границе зёрен, что сказывается на увеличении значения экспериментальной энергии активации по сравнению с рассчитанной энергией миграции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные в диссертационной работе методы анализа ионной проводимости демонстрируют корректность применения геометрико-топологического подхода в комбинации с квантово-химическими расчетами для поиска путей миграции ионов в структуре кристаллов. Предложенный подход может быть использован в ряде университетов и научно-исследовательских организаций, например, в Московском, Санкт-Петербургском, Воронежском, Казанском государственных университетах, Новосибирском и Томском национальных университетах, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и других академических институтах РАН.

Достоверность теоретических результатов работы обеспечивается использованием комплекса современных методов и компьютерных программ для кристаллохимического и квантово-химического анализа ионной проводимости. Дополнительно достоверность результатов по предложенным методам расчёта подтверждена сравнением с полученными экспериментальными результатами в различных организациях партнёров.

Апробация работы и публикации. 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.

По материалам представленной диссертации имеется ряд замечаний:

1. Численное моделирование конфигурационного пространства основано преимущественно на геометрических факторах (на анализе свободного пространства в структуре критериев оптимального размера полостей), меньше внимания уделено факторам химического взаимодействия (межмолекулярные и дисперсионные). В частности, при расчётах величин энергии активации движения ионов в многочисленных неорганических структурах чаще всего принимается модель движения «голового» иона, мигрирующего с перескоком в соседнее место или движением с сольватной оболочкой. Насколько такая модель влияет на конечный результат для практического использования?
2. Для ТФП расчётов используют различные функционалы, насколько разные типы функционалов приводят к коррелирующим результатам в расчётах, например, проводимости, каковы ошибки полуэмпирических расчётов?
3. Проводилось ли сравнение результатов теоретических полуэмпирических расчётов и экспериментальных результатов, например, по проводимости для некоторых из изученных структур, насколько велики расхождения?

Сделанные замечания не затрагивают существа полученных в диссертации результатов и, в целом, не влияют на её общую положительную оценку работы. Диссертационная работа Е.А. Морховой представляет завершённое научно-квалификационное исследование, вносящее существенный вклад в развитие методов физической химии для оценки и предсказания свойств неорганических соединений – оксидов и солей металлов, что открывает новые возможности в понимании и решении проблем сочетания материалов для создания химических источников тока, имеет в связи с этим перспективы практического использования результатов и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительством РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Морхова Елизавета Александровна безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Морховой Елизаветы Александровны подготовили доцент кафедры электрохимии СПбГУ, к.х.н. Елисеева Светлана Николаевна и профессор кафедры электрохимии СПбГУ, д.х.н. Кондратьев Вениамин Владимирович.

Отзыв рассмотрен и обсужден на заседании кафедры электрохимии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 20.09.2022, протокол № 3 и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации.

Доцент кафедры электрохимии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
кандидат химических наук (специальность
02.00.05 – электрохимия)
(812) 428 69 00
svetlana.eliseeva@spbu.ru



Елисеева С.Н.

Заведующий кафедрой электрохимии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
доктор химических наук, профессор
(812) 428 69 00
v.kondratev@spbu.ru



Кондратьев В.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Почтовый адрес: 199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская набережная, д. 7/9
Электронная почта:
Тел.: +7(812) 328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru

