

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25 октября 2022 г. № 9

о присуждении Морховой Елизавете Александровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 05.07.2022 г. (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Морхова Елизавета Александровна, 8 июня 1995 года рождения, в 2018 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский Университет), в 2022 году окончила очную аспирантуру Самарского Университета. Работает младшим научным сотрудником в Международном научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Минобрнауки РФ и в МНИЦТМ при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Илюшин Григорий Дмитриевич**, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; **Пийр Ирина Вадимовна**, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»**, г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Елисеевой Светланой Николаевной, к.х.н., доцентом кафедры электрохимии и Кондратьевым Вениамином Владимировичем, д.х.н., профессором, заведующим кафедрой электрохимии и утвержденном проректором по научной работе, к.ф.-м.н., Микушевым Сергеем Владимировичем, указала, что практическая значимость работы заключается в разработке подхода к анализу ионной проводимости в твердых телах компьютерным скринингом базы данных по неорганическим кристаллическим структурам с расчётом энергий миграции ионов и выявления перспективных компонентов ХИТ.

Соискатель имеет 41 публикацию, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 9. Суммарный объем опубликованного материала – 8.22 печатных листа, из них 3.70 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Kabanov A.A. Computational design of materials for metal-ion batteries / Kabanov A.A. **Morkhova Y.A.**, Bezuglov I.A., Blatov V.A. // Comprehensive Inorganic Chemistry III. Elsevier. – 2021.
2. **Morkhova Y.A.** Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors - A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study / **Morkhova Y.A.**, Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A., Kabanov A.A. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – №. 32. – P. 17590-17599. Q1.
3. Orlova E.I. The mechanism of conductivity in the rare earth layered Ln_2MoO_6 (Ln = La, Pr, Nd) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations / Orlova

E.I., Morkhova Ye.A., Egorova A.V., Kharitonova E.P., Lyskov N.V., Voronkova V.I., Kabanov A.A., Veligzhanin A.A., Kabanova N.A // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 126 (23). – P. 9623–9633. Q1.

На диссертацию и автореферат поступило 9 положительных отзывов:

1. Отзыв ведущей организации. Замечания: 1) Численное моделирование основано преимущественно на геометрических факторах, меньше внимания уделено химическому взаимодействию. При расчётах величин энергии активации движения ионов 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? 2) Для ТФП расчётов используют различные функционалы, насколько разные типы функционалов приводят к коррелирующим результатам в расчётах, каковы ошибки полуэмпирических расчётов? 3) Проводилось ли сравнение результатов теоретических полуэмпирических расчётов и экспериментальных, например, по проводимости для некоторых из изученных структур?

2. Отзыв официального оппонента, д.ф.-м.н., Илюшина Г.Д. Замечания: 1) В диссертации не обсуждаются расхождения между тремя основными теоретическими методами, использованными в гибридном подходе. Были ли обнаружены случаи, когда один метод указывает на возможность ионной проводимости, а другой её отрицает? Чем такие расхождения могут быть обусловлены? 2) Параметры геометрико-топологического подхода для анионной проводимости найдены на примере нескольких 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. Нет ли противоречия в утверждениях?

3. Отзыв официального оппонента, д.х.н., доцента Пийр И.В. Замечания: 1) В результате определения карт миграции лития был установлен факт разрыва путей миграции в областях концентрации марганца в рассмотренных титан- и ниобийсодержащих оксидах. Отмечались ли подобные явления в других литий-марганец содержащих ионных проводниках? 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). Как может влиять наличие путей миграции с низкими энергиями на диффузию и ионную проводимость? 3) По результатам квантово-химического моделирования к потенциальным СИП были отнесены ряд оксидных и халькогенидных соединений с энергиями миграции высоковалентных ионов меньше 0.9 эВ. В таблицах представлена информация о параметрах катионной диффузии по данным ВУС и ТФП расчетов. Вызывает вопрос отсутствие величин энергии запрещенной зоны для ряда соединений, были ли выполнены расчеты E_g ? Как согласуются между собой расчетные величины E_g и определенные экспериментально? 4) В литературном обзоре приведено сопоставление объемной емкости материалов с двух- и трехзарядными катионами. В обсуждении результатов для потенциальных проводников приводится рассчитанная гравиметрическая емкость. Имеются ли сведения о емкостных характеристиках катионных проводников для соединений с катионами сурьмы и мышьяка с низкими E_m ? С чем связаны отличия величин гравиметрических емкостей для составов, содержащих ниобий и тантал $Zn_3Nb_2O_8, Zn_3Nb_2O_8$ (табл.П11)? 5) При сопоставлении расчётных данных с экспериментальными, экспериментальные исследования представлены кратко.

4. Отзыв д.х.н. Шехтмана Г.Ш. (ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург). Замечания: 1) Согласно уравнению (3), стр. 9, r_{wi} и r_{env} – радиусы подвижного иона и противоиона жёсткой решётки. Однако радиус подвижного иона зависит от координационного числа. Может ли этот неучёт повлиять на конечные выводы? 2) Коэффициент деформации γ , зависит от природы подвижного иона 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 не меняется; 3) Имеется ряд замечаний по рис.7: 1. при сопоставлении подвижности ионов, обычно сравнивают не значения проводимости, а величины энергии активации; 2. образец 3 содержит 3,8 атома Ag, а не 4, как образцы 1 и 2, поэтому корректность сравнения их величин электропроводности вызывает сомнения; 3. радиус иона олова (левая часть графика), для соединений 3 и 5 имеет разные значения; 4. на левой части графика соединение 7 имеет более высокую проводимость по

сравнению с 6, а на правой – наоборот. 4) В одном из пунктов, характеризующих научную новизну, а также в выводах сказано: «Для катионных проводников обнаружены корреляции между поляризуемостью, электроотрицательностью каркасных ионов и величиной энергии миграции». Однако эти корреляции уже известны. Заслуга автора заключается в том, что она подтвердила влияние указанных факторов для широкого круга соединений. 5) Стр.16, строки 5-6 перед табл.8: почему в качестве перспективных твёрдых электролитов выбираются соединения с низкой электропроводностью? 6) Автор утверждает, 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.

5. **Отзыв д.х.н., профессора Таланова В.М.** (ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ)», г. Новочеркасск). Замечания: отсутствуют.

6. **Отзыв к.ф-м.н. Аксёнова Д.А.** (Сколковский институт науки и технологий, г. Москва). Замечания: 1) Отсутствие технических деталей по использованному методу ТФП, а также подход к параметризации ГТ метода.

7. **Отзыв д.х.н., профессора Колосницына В.С. и к.х.н., доцента Карасевой Е.В.** (Отдел электрохимической энергетики Уфимского Института химии - УФИЦ РАН), г. Уфа). Замечания: 1) Полученные результаты экспериментальных исследований в тексте автореферата практически не отражены.

8. **Отзыв д.х.н. Бушковой О.В. и к.ф-м.н. Урусовой Н.В.** (ФГБУН ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Замечания: 1) Рисунки в автореферате слишком маленькие. Подписи к рисункам с указанием цвета, а автореферат черно-белый. 2) Некоторые аббревиатуры не расшифрованы, либо расшифровка дана только в конце. 3)

Почему в разделе, посвящённом теоретическому поиску проводников по одновалентным катионам, приведена таблица 5 с данными по материалам с двухвалентными катионами? 4) Вызывает вопросы используемая автором терминология, которая не является общепотребительной.

9. **Отзыв д.х.н. Зильберберга И.Л. (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)** 1) В предложенном подходе для диффузии иона необходим «просторный» канал. Мы заранее не предполагаем наличие эстафетного механизма ионного транспорта. Возможно, в работе этот вариант присутствует в расчетах по ТФП, где можно учесть релаксацию решетки. В автореферате об этом не сказано. 2) Вызывает вопрос метод «валентных усилий связи». Название метода вызывает недоумение из-за того, что метод валентных связей – это классический квантово-механический подход в построении волновой функции. Пакет softBV крайне неудачно назван зарубежными авторами. А в русском переводе добавление слова «усилие» усугубляет ситуацию. Что значит валентное усилие? Лучше использовать без перевода название пакета.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается на их компетенции в области изучения механизмов проводимости в твёрдых телах при помощи теоретических и экспериментальных подходов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработана** процедура комбинированного анализа ионной проводимости в кристаллах, включающего исследование свободного пространства в структурах геометрико-топологическим (ГТ) методом, расчет энергии миграции ионов методом валентных усилий связи (ВУС) и квантово-химическое моделирование ионной диффузии в рамках теории функционала плотности (ТФП). **Предложен** список 736 потенциальных катионных проводников, содержащий K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , и 6 потенциальных O^{2-} -ионных проводников. **Доказана** универсальность комбинированного подхода в его применении к любым типам рабочих ионов. **Новых понятий введено не было.**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **доказана** эффективность разработанного комплексного анализа ионной проводимости. **Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс методов исследования: компьютерный скрининг базы данных ICSD при помощи

ГТ анализа в программе TorosPro, количественные расчёты с помощью метода ВУС в программе softBV и ТФП моделирование с помощью программы VASP, а также экспериментальная верификация некоторых полученных теоретических результатов. Для ряда перспективных структур рассчитывалась величина ионной проводимости при помощи кинетического Монте-Карло моделирования в softBV. Детально **изложены** методика расчётов энергий миграции рабочих ионов, для ряда структур - энергий образования вакансий и ионных проводимостей. **Проведена модернизация** алгоритмов ГТ анализа для рабочих ионов K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: впервые **разработан и внедрен** комбинированный скрининг базы данных для выявления новых ионных проводников. **Определены** количественные характеристики миграции одно- и мультивалентных ионов, включая геометрические размеры пустот и каналов, энергии миграции ионов, энергии образования вакансий и ионную проводимость. **Представлен** список перспективных ионных проводников, который может послужить основой для выбора новых компонентов для металл-ионных аккумуляторов и твёрдооксидных топливных элементов. В результате исследования **создана** база данных <https://batterymaterials.info>, содержащая информацию по 1682 СИП.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН и других учебных и научно-исследовательских центрах, лабораториях для создания аккумуляторов нового поколения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением современных методов синтеза, структурного анализа и квалифицированной обработки результатов о строении, физико-химических свойств твёрдых тел; **теория** построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с расчетными; **идея** основана на анализе практики и обобщении передового опыта кристаллохимического и квантово-химического моделирования; **использовано** сопоставление с литературными источниками, современное программное

обеспечение, суперкомпьютер «Цеолит» МНИЦТМ; **установлено**, что результаты, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области; **использованы** все доступные в кристаллографических базах данных сведения в соответствии с поставленными задачами.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературы, планировании и проведении теоретических исследований, обработке полученных данных, личном участии в апробации результатов. Обсуждение результатов и подготовка публикаций выполнялись совместно с соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Морхова Е.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 25.10.2022 г. диссертационный совет принял решение, за решение научной задачи, имеющей значение для развития моделирования ионной проводимости в кристаллических структурах, присудить Морховой Е.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет.

Председатель

диссертационного совета



Ученый секретарь

диссертационного совета

25 октября 2022 г.

Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна