

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Бориса Вадимовича Политова
«Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов
переходных металлов», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности

1.4.15. – Химия твердого тела

Актуальность тематики диссертационной работы

Оксиды со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью являются современными перспективными материалами. Диссертационная работа Б. В. Политова посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию дефектной и электронной структуры и электротранспортных характеристик оксидов на основе $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где М – катион переходного 3d металла от Ti до Cu и магния. Интерес к данным материалам обусловлен их некоторыми электрофизическими и физико-химическими свойствами, в частности высоким магнетосопротивлением некоторых их представителей, а также низкими значениями поляризационного сопротивления электрохимических ячеек в составе с твердыми оксидными электролитами в восстановительных атмосферах. Последнее обуславливает перспективу использования данных материалов в устройствах для водородной энергетики. Тематика диссертационной работы Б. В. Политова является актуальной, поскольку соответствует стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 года № 642, и концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации, утвержденной распоряжением Правительства РФ от 5 августа 2021 года №2162-р. Актуальность тематики диссертационной работы также подтверждается финансовой поддержкой проведенных автором исследований Российским фондом фундаментальных исследований и государственным заданием ИХТТ УрО РАН.

Обоснованность выбора методов исследования и соответствие полученных результатов поставленным целям и задачам

Сильной стороной диссертационной работы Б. В. Политова является взаимодополняющее использование как серьезных теоретических методов, таких как методы с использованием теории функционала плотности, статистико-термодинамическое моделирование и анализ кинетических свойств в приближении времени релаксации; а также современных экспериментальных методов, таких как рентгеновская дифракция и кулонометрическое титрование, которое само по себе является непростым с точки зрения реализации метода и требует от исполнителя хороших экспериментальных навыков работы с оксидными материалами. Теоретическому обоснованию физических моделей для описания экспериментальных данных, полученных Б. В. Политовым, и представленным в литературе уделено достаточно много внимания и посвящены отдельные разделы диссертации. Интерпретация экспериментальных данных по электропроводности и кислородной нестехиометрии проведена на основе общепринятых концепций и представлений о механизмах переноса и образования атомных дефектов в кристаллах с перовскитоподобной структурой.

Именно представленный набор методов, выбранных для настоящего исследования, их глубокий анализ с точки зрения современной физики твердого тела, позволил автору диссертационного исследования, Б. В. Политову, в полной мере решить поставленные задачи и достичь заявленной цели.

Достоверность полученных данных и наличие внутреннего единства

Достоверность полученных Б. В. Политовым результатов не вызывает сомнений, поскольку наблюдается согласие среди большого объема полученных взаимодополняющих экспериментальных и теоретических данных, в работе наблюдается внутреннее единство. В частности, согласуются особенности кристаллической структуры для ряда исследованных в диссертационной работе оксидов, полученные Б. В. Политовым в результате расчета и по дифракционным

данным, и литературными данными. Для расчетов методом теории функционала плотности автор использовал суперкомпьютер ИММ УрО РАН, обосновал выбор потенциалов взаимодействия. Работа прошла апробацию на конференциях и семинарах различного уровня. По результатам работы опубликованы 5 статей в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключения соискателя

Научные положения работы, выводы и заключения соискателя основаны на достоверных теоретических и экспериментальных данных. Наблюдаемые закономерности согласуются с общими представлениями и сведениями, имеющимися в литературе. Предложенная автором концепция дизайна новых материалов на основе ранее изученных обладает предсказательной силой. На основе проведенного анализа Б. В. Политова удалось предложить новый материал, $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$, который впоследствии автор синтезировал и подтвердил полученные теоретические результаты в рамках своей диссертационной работы.

Научная новизна результатов

Диссертационная работа Б. В. Политова обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью. В частности, впервые систематически изучены с помощью методов теории функционала плотности ряд оксидов на основе $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где М – катион переходного 3d металла от Ti до Cu и магния со структурой двойного перовскита. Получены структурные характеристики оксидов, согласующиеся с экспериментальными данными, установлена причина термодинамической нестабильности оксида с М = Cu, выявлен основной вклад t_{2g} электронов молибдена в зону проводимости.

Впервые детально описана электронная структура исследованных оксидов, получены энергии образования атомарных дефектов; экспериментально и теоретически описана кислородная нестехиометрия исследованных молибдатов, выявлен двухстадийный механизм окислительного разложения оксида с М = Mn.

Впервые для ряда оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где M = от Ti до Ni удалось теоретически обосновать наблюдаемые экспериментально изменения электротранспортных свойств; получены значения барьеров миграции ионов кислорода, предложена модель ионного переноса.

Наиболее интересной и оригинальной частью работы является раздел по разработке критериев для дизайна новых электродных материалов на основе молибдатов стронция. Вопросом, как выбрать электродный материал, зная его строение и электронную структуру, задаются многие исследователи. Эта проблема в общем случае не решена, однако было довольно интересно увидеть в диссертационной работе Б. В. Политова такую попытку, которая позволила автору предложить новый материал на основе проведенных расчетов.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Б. В. Политова соответствует паспорту специальности 1.4.15. - Химия твердого тела в следующих пунктах: 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 9. Структура и динамика дефектов; 11. Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций. Диссертационная работа посвящена изучению физических явлений, содержит достаточный объем хорошо проработанных с помощью математического аппарата данных и может быть представлена к защите на соискание ученой степени по физико-математическим наукам.

Диссертационная работа Б.В. Политова содержит довольно подробный литературный обзор, хорошо структурирована. Материал изложен на 159 стр хорошим научным языком, информативно проиллюстрирован, содержит 14 табл., 72 рис., 159 наименований в списке литературы. Диссертационная работа имеет

логичную внутреннюю структуру и разделена на 6 глав, имеет введение и заключение, которые взаимосвязаны и последовательно раскрывают выбранную тему. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

В результате ознакомления с текстом диссертации и авторефератом возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В цели исследования необходимо уточнение значения элементов М. В цели М – это переходный элемент, а в положении на защиту 1 на первом месте стоит магний, но нет, например, скандия и цинка.
2. Формулировки задач в тексте работы местами представляются неудачными. Например: в задаче 2 необходимо уточнение, каких энергетических характеристик; в задаче 3 необходимо уточнение, о каких дефектах идет речь; в задаче 4 необходимо указать интервал экспериментальных условий; задача 6 сформулирована очень непонятно; в задаче 8 фраза «из серии $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ » требует уточнения; в формулировке задачи 9 непонятно, какие свойства у новых соединений будут улучшены; чем отличаются «принципы» (в задаче 9) от «критериев целенаправленного дизайна» (в цели исследования); непонятно, что подразумевается в задаче 9 под «разработкой и исследованием конкретного электродного материала».
3. В формулировках новизны также не хватает конкретики. Так, например, стоит указать наиболее стабильные модификации в п. 1; причину термодинамической неустойчивости в п. 2; в п. 4 перечислить «энергетические характеристики»; в п. 5 указать условия; в п. 6 стоит указать не только, что модель использована, но и хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.
4. На основании каких критериев автор подбирает размер кластера для ДФТ расчетов? Насколько адекватен выбор размера кластера с точки зрения стехиометрического соотношения элементов. Хотелось бы видеть для понимания

измеренное значение нестехиометрии и заданное в кластере для всех исследованных оксидов.

5. На стр. 55 диссертации указано, что расчет барьера миграции выполнялся по одному скачку. При этом выделено два «канала» миграции: регулярный и разупорядоченный. Как рассчитанные значения барьеров в этих «каналах» соотносятся с экспериментом? В работе почему-то не приводятся сравнения с величинами ионной проводимости молибдатов или коэффициентом диффузии кислорода, хотя бы для значений активационных барьеров. Странно выглядит сравнение с титанатом стронция, когда в литературе есть значения для молибдатов стронция.

6. На стр. 71 диссертации упомянуто согласование цвета исследованных оксидов с рассчитанными спектральными характеристиками. Возможно ли привести сравнение с результатами спектроскопических методов УФ-вид диапазона? Были ли попытки расчета вибрационных спектров и верификации полученных данных с экспериментом?

7. В разделе 5.4 приводится описание модели для расчета кислородной нестехиометрии исследованных оксидов. Используемый автором подход отличается от другого, известного «квазихимического» подхода. В чем преимущества использованного автором метода. Насколько однозначно задаются и рассчитываются параметры модели, требующие оптимизации. Можно ли сравнить термодинамические величины, характеризующие дефектообразование в оксидах, полученные разными подходами? Возможно ли привести сравнение термодинамических характеристик, полученных автором, при одинаковом содержании кислорода?

8. Рис. 4.2.4. – диссертации представлены температурные зависимости теплоемкости. На экспериментальных данных из работы [117] четко видна особенность при $T = 450 \text{ K}$, а на данных из работы [45] видна особенность при температуре $\sim 70 \text{ K}$. Теоретическая кривая не описывает эти особенности, а в

обсуждении не дано никаких комментариев по данному поводу. Почему теоретическая кривая превышает лимит Дюлонга и Пти?

9. В работе показано, что исследованные автором молибдаты с Co и Ni – неустойчивы в восстановительных, а Mn – в окислительных атмосферах. Как ведут себя другие оксиды? В каких атмосферах устойчив рекомендуемый автором?

10. На стр. 79 указан диапазон температур до 1200 К. Стоит все-таки убрать СТ от ТОТЭ, так как средними температурами для ТОТЭ считаются температуры ниже 500–700°C.

11. Автором в диссертационной работе делается довольно смелая попытка связать электрохимическую активность исследованных материалов с особенностями их электронной структуры. Похожие попытки делались авторами для катодных материалов, например, в работе Гримауда с соавт. (Nature Communications, 2013, DOI: 10.1038/ncomms3439), в которой авторы нашли корреляцию между электрохимической активностью электрода и расстоянием между уровнем Ферми и положением максимума O 2p-зоны. Возможно ли сделать подобное сравнение для рассмотренных Б. В. Политовым оксидных материалов, рекомендованных для использования в качестве анодов? Стоит ли сделать оговорку о лимитирующих стадиях электродного процесса при рассмотрении критериев выбора электродных материалов с помощью предложенной автором концепции, завязанной на перенос кислорода в объеме оксида, то есть со стадией миграции кислорода?

Заключение

Высказанные вопросы и замечания носят уточняющий характер и несколько не снижают общего хорошего впечатления от диссертационной работы и ее высокой оценки. В диссертационной работе Б.В. Политова решена важная для химии твердого тела задача: на примере исследованных молибдатов стронция выявлены закономерности между составом, кристаллической, электронной

структурой и электрофизическими свойствами. По своему содержанию, объему выполненной работы, полученным результатам, их значимости диссертационная работа Б. В. Политова «Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов переходных металлов» отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Борис Вадимович Политов, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Официальный оппонент
д-р хим. наук, доцент, начальник
отделения материалов
накопителей и преобразователей
энергии АО «Гиредмет»
имени Н. П. Сажина

Максим Васильевич Ананьев

Москва, 111524,
ул. Электродная, д. 2, стр. 1
Тел.: +7(495) 708-44-66
E-mail: MVaAnanyev@rosatom.ru

15.02.2023

Подпись М. В. Ананьева заверяю.

Директор АО «Гиредмет»
имени Н. П. Сажина



Андрей Иванович Голиней