

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Политова Бориса Вадимовича по теме “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 (физико-математические науки).

Актуальность темы диссертационной работы. Исследование молибдатов стронция, содержащих 3d элементы со структурой двойного перовскита, является важным и полезным в плане создания новых электродных материалов для длительной эксплуатации в условиях восстановительной среды, повышенных температур в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах и других электрохимических устройствах. Представленные в данной работе исследования молибдатов переходных металлов путем моделирования свойств функциональных материалов с использованием совокупности расчетных и экспериментальных методов, несомненно, актуальны. **Тема** диссертационного исследования связана с планом исследований института, выполнялась при поддержке государственного задания № АААА-А19-119031890026-6 “Научные основы создания новых материалов для энергоэффективных технологий и распределённой энергетики” ИХТТ УрО РАН, проекта РФФИ № 19-33-90173. Тема работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.) и соответствует заявленной специальности 1.4.15. – Химия твердого тела (физико-математические науки).

Целью работы являлось установление корреляций электронного строения с термодинамическими и транспортными характеристиками, а также разработка критериев направленного дизайна материалов на основе твердых растворов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где М – переходный элемент. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- моделирование кристаллической, магнитной и электронной структур бездефектных оксидов Sr_2MMoO_6 методами теории функционала электронной плотности;
- вычисление энергетических характеристик образования атомарных дефектов в кристаллической решетке $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ в зависимости от катионного состава;
- установление характера влияния дефектов на электронную и кристаллическую структуру двойных перовскитов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$;
- экспериментальное определение содержания кислорода и границ термодинамической стабильности молибдатов $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$, $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$, $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$, $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$;
- разработка модели дефектной структуры оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, расчёт кислородной нестехиометрии (δ) в восстановительных условиях при повышенной температуре; анализ данных по дефектной структуре и электропроводности молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$; установление механизма наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду $M = Ti \rightarrow Ni$;
- расчёты энергетических барьеров кислород-ионной миграции в оксидах $Sr_2MMoO_{6-\delta}$; формулировка модели ионной проводимости в данных соединениях с учетом особенностей их дефектной структуры;

- определение влияния допирования и деформаций кристаллической решетки на параметры электронной структуры и функциональные свойства соединений из серии $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$;
- формулировка принципов дизайна новых соединений с улучшенными свойствами. Разработка и исследование конкретного электродного материала на основе развитой методологии и обоснование перспективности его применения в качестве анода СТ ТОТЭ.

Выносимые на защиту научные положения и выводы диссертационной работы **достоверны и обоснованы. Достоверность** и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием комплекса теоретических и экспериментальных методов исследования, современного программного сопровождения; получением значительного объема согласующихся и взаимодополняющих расчетных и экспериментальных данных; независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Физические модели и математический аппарат, используемые в работе обоснованы и соответствуют задачам исследования. Часть расчетов методом ТФП осуществлялась с использованием ресурсов ЦКП “Суперкомпьютерный центр ИММ УрО РАН”.

Научная новизна результатов выполненного исследования заключается:

- **в установлении** методами теории функционала плотности наиболее стабильных модификаций кристаллических структур бездефектных оксидов Sr_2MMoO_6 ,
- **в установлении** взаимосвязи между электронной проводимостью в нестехиометрических молибдатах и локализацией энергетических состояний 3d-электронов элемента М;
- **в установлении** основного вклада в зону проводимости t_{2g} состояний электронов молибдена вне зависимости от химической природы металла М;
- **в определении** посредством первопринципных расчетов энергетических характеристик образования атомарных дефектов в кристаллической решетке $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ в зависимости от катионного состава, зависимости содержания кислорода от внешних условий и границы термодинамической стабильности молибдатов $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$;
- **в установлении** двухстадийного механизма окислительного разложения оксида $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$;
- **в разработке** математической модели дефектной структуры $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, учитывающей структурные ограничения на размещение кислородных вакансий в решетке и их взаимодействие между собой; использовании этой модели для расчетов кислородной нестехиометрии молибдатов при низкой активности кислорода
- **в представлении** модели ионного переноса и расчете ионной проводимости в ряду исследуемых объектов исходя из вычисленных энергетических барьеров кислород-ионной миграции в двойных перовскитах $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ вблизи катионов переходного металла М и молибдена.

Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре и электронной проводимости молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, позволивший объяснить природу наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$, предложен новый состав молибдата для электродного материала.

Теоретическая и практическая значимость результатов заключается в том, что:

- полученные новые сведения о влиянии природы 3d элементов на зонную структуру $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ могут быть применены для дизайна функциональных материалов на основе сложных оксидов молибдена;

- сформулированы критерии целенаправленной модификации катионного состава молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ для улучшения их электротранспортных свойств при повышенных температурах. В рамках разработанной концепции предложен новый состав для электродного материала - $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$;

- зависимости равновесного содержания кислорода от его парциального давления в газовой фазе и температуры, а также термодинамические параметры фазового распада для молибдатов $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ являются фундаментальными справочными данными.

Предложенный в работе подход к разработке новых материалов в виде объединения результатов первопринципных зонных расчетов транспортных свойств с экспериментальными данными по равновесию атомарных дефектов и параметрам кристаллической структуры соединений может быть использован в образовательном процессе химических и физических специальностей высших учебных заведений.

Результаты работы Политова Б.В. были **представлены** и обсуждены на всероссийских и международных конференциях. По материалам работы опубликовано 5 статей в высокорейтинговых научных журналах, входящих в международные системы цитирования и перечень ВАК, а также 6 тезисов конференций.

Структура и объем диссертации. Научно-квалификационная работа состоит из нескольких разделов: введения, основной части, содержащей 6 глав, заключения и выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 159 страницах, текст работы содержит 14 таблиц, 72 рисунка и 159 наименований в библиографическом списке.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных по молибдатам стронция $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где M - 3d элемент или Mg, рассмотрены корреляции между электротранспортными свойствами соединений и их составом, выявлены противоречия в теоретической интерпретации физико-химических характеристик соединений.

Во **второй главе** обоснована и сформулирована цель работы, определены задачи экспериментального и теоретического исследований соединений.

В **третьей главе** приведены сведения о методологии и об используемых методиках синтеза соединений, методах аттестации образцов, экспериментального и теоретического исследования. Приведено описание метода и установки высокотемпературного кулонометрического титрования, используемого для экспериментального определения кислородной нестехиометрии. Подробно рассмотрены методики и условия первопринципного расчета электронной структуры соединений методом теории функционала электронной плотности, расчета термодинамических свойств в рамках формализма Дебая, кинетических характеристик транспортных свойств и анионной миграции сложных молибдатов стронция.

В **четвертой главе** рассматриваются результаты расчетов кристаллической и зонной структуры бездефектных молибдатов Sr_2MMoO_6 .

В первом разделе этой главы (4.1) представлены результаты теоретического исследования кристаллической структуры Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Cu}$). Показано, что с введением U_{eff} поправок возможно количественное описание тетрагональное искажение решетки соединений, и продемонстрирована важность учета кулоновских поправок к обменно-корреляционному функционалу при расчете структурных характеристик.

В разделе 4.2 представлены результаты расчета термодинамических характеристик (стандартной энтальпии образования двойных молибдатов стронция из простых оксидов), показывающие, что все исследуемые материалы обладают отрицательной величиной энтальпии образования и термодинамически стабильны. Показано, что искаженная перовскитоподобная структура энергетически более выгодна по сравнению с идеально кубической.

В разделе 4.3 обсуждаются зонная и магнитная структуры Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Cu}$), полученные в результате расчетов с использованием формализма (GGA+U), определены тип магнитного упорядочения, величины магнитного момента и ширины запрещенной зоны соединений. Наблюдается корреляция расчетных и экспериментально полученных величин за исключением хром и медьсодержащих молибдатов стронция. Автором предлагается обоснование причин возникновения электронной проводимости соединений распределением локализации энергетических уровней 3d элементов в энергетическом пространстве и формированием зоны проводимости в основном t_{2g} - орбиталями молибдена. В соответствии с этим, полезным результатом является вывод о том, что двойные перовскиты – на основе молибдата стронция не будут превосходить по электронной проводимости металлоподобный SrMoO_3 .

Пятая глава посвящена обсуждению влияния атомарных дефектов, их взаимодействия между собой на кристаллическую и зонную структуру и транспортные свойства нестехиометричных по кислороду Sr_2MMoO_6 .

В разделе 5.1 рассматриваются результаты расчетов методами теории функционала плотности стандартных энтальпий образования различных дефектов в Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Ni}$) и энергетика образования дефектов. Установлены: зависимость энтальпии образования вакансий от упорядочения В-подрешетки, однозначная корреляция между изменением электронной плотности антисайт (АС) дефекта, координирующего кислородную вакансию и энтальпией образования соответствующего дефекта, зависимость энтальпий образования вакансий от природы переходного металла, возможность взаимодействия вакансий кислорода (пределах первой координационной сферы) только для марганецсодержащего молибдата стронция. В разделе 5.2 обсуждается влияние атомарных дефектов решетки на зонную структуру Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Ni}$). Для ряда переходных металлов (Ti, V, Cr, Fe) с минимальными расстояниями между антисайт дефектами (АС), не превышающими размеры удвоенной элементарной ячейки выполнена оценка влияния АС дефектов на зонную структуру. Показано, что введение АС дефектов не приводит к существенной перестройке зонной структуры в соединениях, за исключением хромсодержащего молибдата стронция, в котором появляется узкая псевдощель (0.1эВ) и наблюдается существенное снижение магнитного момента расчетной ячейки. Введение кислородных вакансий в решетку исследуемых соединений (за исключением $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$, в котором в запрещенной зоне наблюдается появление нескольких энергетических уровней) приводит только к смещению уровня Ферми (донорному допированию). В разделе 5.3 представлены результаты экспериментального исследования термодинамической стабильности и кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn,Co,Ni}$) при

повышенных температурах. Установлено, что рассмотренные оксиды обладают разной концентрацией вакансий. Наибольшие величины ($\Delta\delta$) получены для $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, наименьшие – для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$, что соответствует результатам первопринципного расчета энтальпий образования вакансий. Экспериментальное уточнение термодинамических границ фазовой устойчивости вышеупомянутых молибдатов показало, что марганецсодержащий молибдат неустойчив в окислительных условиях, а кобальт- и никельсодержащие составы – в восстановительных. В **разделе 5.4** обсуждается математическая модель дефектной структуры молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ на основе статистической термодинамики с использованием формализма статистической суммы для колебательных мод в рамках приближения Эйнштейна. Представлены результаты расчетов кислородной нестехиометрии замещенных молибдатов стронция как функций от температуры и от парциального давления кислорода в газовой фазе. Расчетные данные согласуются с экспериментальными, что свидетельствует об адекватности предложенной модели. Рассчитаны концентрации электронов проводимости соединений в условиях работы анодов среднетемпературных ТОТЭ. В **разделе 5.5** обсуждаются высокотемпературные электротранспортные свойства Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Cu}$) в восстановительных условиях. Представлены результаты расчета электронной проводимости при 1073К с помощью линеаризованного уравнения Больцмана. Для оценки ионной проводимости вычислены барьеры анионной миграции методом NEB. В результате исследования выявлены два канала ионной проводимости - «регулярный» (перенос ионов лимитируется барьерами перескока вблизи 3d металла) и «разупорядоченный» (миграция ионов кислорода лимитирована прыжками вблизи катиона молибдена, барьеры для прыжка кратно ниже). Установлено, что присутствие АС дефектов может интенсифицировать процесс ионного переноса на порядки.

В **шестой главе** обсуждаются способы модификации оксидных материалов на основе Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Ti}\rightarrow\text{Cu}$), результаты исследования влияния катионного допирования на функциональные свойства полупроводниковых молибдатов, а также влияния кислородных вакансий и катионного допирования на зонную структуру и свойства $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_{1.5}\text{A}_{0.5}\text{MnMoO}_{6-\delta}$. Предложены критерии и ряд положений, которые необходимо учитывать при разработке новых составов молибдатов для целенаправленной модификации электродных материалов на основе молибдатов. В результате применения разработанной концепции предложен новый состав молибдата для электродного материала - $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$. В завершение работы представлены **заключение и выводы**, которые можно охарактеризовать как корректные и убедительные.

При рассмотрении работы появились следующие **вопросы и замечания**:

1. На стр. 78 обсуждается корреляция между изменением зарядовой плотности вблизи атомов Мо и М, координирующих кислородную вакансию и стандартной энтальпией образования такой вакансии. Являются ли эти величины независимыми в первопринципных расчетах?
2. В первых строках стр.39 кобальтсодержащий молибдат стронция упоминается как полупроводник, а несколькими строками ниже – как металлоподобный сложный оксид.

3. Можно ли дать какую либо интерпретацию не имеющему аналогов среди рассматриваемых d элементов изменению зарядовой плотности $\Delta\rho$ на атомах марганца и молибдена в комплексных дефектах, координирующих кислородную вакансию Mo-Vo-Mn и Mo-Vo-Co (рис. 5.1.3, стр. 78)?
4. На стр.129 при обсуждении спектра ППЭС некорректно упомянут рис. 5.2.4. (b).
5. На стр.135 изложено: «Видно, что полученный материал является антиферромагнитным металлом...». Далее в тексте поясняется металличность состава присутствием двух пиков соответствующих t_{2g} состояниям железа в запрещенной щели. Не ясно, из каких данных сделан вывод об антиферромагнитном упорядочении.
6. Могут ли отдельные положения, сформулированные как критерии модификации химического состава молибдатов с целью создания материалов для электрохимических приложений, быть распространенными на более широкую группу сложнооксидных соединений?

Сделанные замечания не снижают значимости представленной работы. В целом представленный материал работы хорошо структурирован понятно и логично изложен. Ощущается внутреннее единство исследования и корректность в подходе и обеспечении условий моделирования. Полученные результаты и убедительные выводы соответствуют поставленным целям, содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации, содержанию опубликованных работ. Существенным достоинством исследования являются предложенные диссертантом подходы к исследованию в виде использования совокупности ряда вычислительных методов и моделей, сопоставления расчетных и экспериментальных данных для подтверждения адекватности моделирования. Глубокий анализ и выверенная интерпретация результатов исследования позволил автору разработать концепцию дизайна новых сложных молибдатов стронция как материалов для СТ ТОТЭ. Вполне возможно применение предложенного автором подхода к выработке критериев модификации состава молибдатов и отдельных положений с учетом необходимой корректировки к другим оксидным системам - потенциальным материалам для электрохимических приложений.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершенное исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Соискателем решена важная материаловедческая проблема получения новых электродных материалов на основе молибдатов стронция для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов: разработаны подходы к теоретическому многоплановому моделированию функциональных свойств нестехиометрических молибдатов; представлена концепция модификации химического состава молибдатов с целью повышения эффективности электрохимических приложений.

Диссертационная работа на тему “Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов переходных металлов”, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15. Химия

твердого тела (физико-математические науки) по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям раздела II п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», а автор работы - Политов Борис Вадимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела (физико-математические науки)

Официальный оппонент:

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник
лаборатории керамического материаловедения
Института химии - обособленного подразделения
ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,
д.х.н. (02.00.21 - химия твердого тела), доцент

16.02.2023

167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48;
тел. (821-2)21-99-21;
piyr-iv@chemi.komisc.ru

Подпись заверяю:

Ученый секретарь Института химии ФИЦ
«Коми научный центр УрО РАН»
Клочкова Ирина Владимировна

