

**Заключение диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01),
созданного на базе ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН
(Министерство науки и высшего образования РФ) по диссертации на
соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **10.03.2023 г.**, протокол № **9**

О присуждении **Политову Борису Вадимовичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов переходных металлов» по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела (физико-математические науки) принята к защите 10.01.2023 г. (протокол № 8) диссертационным советом 24.1.149.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Политов Борис Вадимович (13 января 1994 г. рождения) в 2017г. окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Бориса Николаевича Ельцина» по направлению подготовки 04.06.01. - Химические науки. Окончил **очную аспирантуру** 31.08.2021 г. в ФГБУН ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01. - Химические науки. **Работает** научным сотрудником в ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в отделе оксидных систем ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – Кожевников Виктор Леонидович, доктор химических наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник, заведующий отделом оксидных систем ФГБУН ИХТТ УрО РАН.

Официальные оппоненты: **Пийр Ирина Вадимовна**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН» и **Ананьев Максим Васильевич**, доктор химических наук, доцент, начальник отделения материалов накопителей и преобразователей энергии АО «Гиредмет» имени Н.П. Сажина дали **положительные отзывы на диссертацию**.

Ведущая организация: **ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН**, г. Екатеринбург, в своем **положительном отзыве**, подписанном **Стрельцовым Сергеем Владимировичем**, (д.ф.-м.н., член-корр. РАН, г.н.с., заведующий лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем ИФМ УрО РАН), указала, что диссертация представляет собой законченное комплексное экспериментальное и теоретическое исследование, посвященное актуальной проблеме физики конденсированного состояния и выполненное на высоком научном уровне. Полученные в работе результаты обладают научной новизной и значимостью. Диссертация и автореферат написаны хорошим литературным языком, материал в диссертационной работе изложен понятно и грамотно, выводы логически вытекают из представленного материала. Работа представляет собой законченный труд и оформлена с соблюдением требований ВАК. Автореферат в полной мере отражает содержание и результаты диссертационной работы. Диссертация обладает внутренним единством структуры и полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Политов Б.В. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано - **5 работ**, из них в рецензируемых научных изданиях – **5**. Имеется **6 публикаций** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в

соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Oxygen conductivity in a double-well model for ion jumps in layered perovskite-related oxides / **B. V. Politov**, S. N. Marshenya, A. Y. Suntsov, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov // Sol. St. Ion. – 2018. – Vol. 323. – P. 1–4.

2. Crystal structure and cation ordering in novel perovskite type oxides PrBaCoTa(Nb)O_{6-δ} / **B. V. Politov**, S. N. Marshenya, M. O. Kalinkin, M. Yu. Mychinko, A. Yu. Suntsov, S. A. Petrova, V. P. Zhukov, E. V. Chulkov, V. L. Kozhevnikov // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 824. – P. 153909.

3. Structural stability, defects and competitive oxygen migration in Pr_{1-x}Y_xBaCo₂O_{6-δ} / V. P. Zhukov, **B. V. Politov**, A. Yu. Suntsov, I. A. Leonidov, I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov // Sol. St. Ion. – 2020. – Vol. 347. – P. 115230.

4. The impact of atomic defects on high-temperature stability and electron transport properties in Sr₂Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-δ} solid solutions / K. S. Tolstov, **B. V. Politov**, V. P. Zhukov, E. V. Chulkov, V. L. Kozhevnikov // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 883. – P. 160821.

5. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates Sr₂MMoO_{6-δ}, where M= Mn, Co, and Ni / K. S. Tolstov, **B. V. Politov**, V. P. Zhukov, E. V. Chulkov, V. L. Kozhevnikov // Mat. Let. – 2022. – Vol. 316. – P. 132039.

На диссертацию и автореферат поступили **5 положительных отзывов**:

1. К.х.н. **Гайнутдинов И.И.**, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Замечания и вопросы:

- В автореферате недостаточно обоснован метод выбора тех или иных значений параметра Хаббарда U_{eff} . И хотя полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом, хотелось бы понимать, как именно

было выбрано то или иное значение данного параметра для конкретных атомов.

- В автореферате не указано, рассматривалось ли влияние взаимного расположения вакансий на их взаимодействие.

2. К.х.н. **Лысков Н.В.**, заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка. Замечания и вопросы:

- Чем обусловлен выбор соединения Sr_2MMoO_6 с соотношением катионов в В-позиции 1:1 в качестве основного состава?

- Следовало бы уточнить, в каких степенях окисления были взяты соответствующие катионы металлов для расчета стандартных энтальпий образования молибдатов Sr_2MMoO_6 (стр.9)?

- Описание различных типов дефектов в $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ следовало привести с учетом общепринятой символики Крёгера-Винка. Каким образом учитывалось изменение зарядовых состояний d-элементов в восстановительных условиях при проведении моделирования?

- Стр.18, рис. 9. С какой целью приведено сопоставление ионной проводимости $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ с титанатом стронция, а не с его молибдатным аналогом?

3. Д.х.н. **Остроушко А.А.**, заведующий отделом химического материаловедения, главный научный сотрудник НИИ физики и прикладной математики, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Не совсем понятен принцип разделения методов изучения объектов (стр.5) на рентгеновскую дифрактометрию, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ.

- Почему среди значительного числа возможных органических компонентов для синтеза изучаемых объектов был выбран именно глицерин? Обладает ли глицерин-нитратная система в данном случае какими-либо преимуществами?

- Автором недостаточно четко выделены в автореферате моменты, связанные с сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по таким характеристикам исследованных материалов, как транспортные свойства, ширина запрещенной зоны, кислородная нестехиометрия и т.д. Это несколько затрудняет возможность сделать окончательные выводы о соответствии друг другу вышеупомянутых данных.

4. К.х.н. **Филонова Е.А.**, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Таблица 2 содержит экспериментальные данные, включающие параметры элементарной ячейки сложных оксидов $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$, $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$. Были ли проведены *ab initio* расчеты параметров? Проводилась ли корреляция между расчетными и экспериментальными данными?

- В пятом разделе пятой главы обсуждаются высокотемпературные электротранспортные свойства оксидов $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ (M - Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в сильно восстановительных условиях. Что понимается в работе под “сильно восстановительными условиями”? Насколько корректно сравнивать термодинамические условия исследований и реальные рабочие условия анода ТОТЭ?

5. К.х.н. **Кузьмин А.В.**, доцент, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств Вятского государственного университета, г. Киров. Без вопросов и замечаний.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.х.н. Пийр И. В. и д.х.н. Ананьева М. В. в области исследований высокотемпературных модификаций сложно-оксидных соединений, их кристаллической структуры, электротранспортных и термодинамических свойств, что подтверждается их соответствующими публикациями в высокорейтинговых журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области теоретических представлений о зонной структуре и механизмах явлений переноса различных кристаллических материалов (металлы, оксиды, сульфиды), их электронных и оптических свойств. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ИФМ УрО РАН: д.ф.-м.н. Ирхин В.Ю., д.ф.-м.н. Соловьев И.В. и д.ф.-м.н. Меньшинин В.В.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработан систематический подход к оценке высокотемпературных транспортных свойств сложнооксидных материалов с существенной нестехиометрией по кислороду, позволивший сформулировать критерии целенаправленного поиска новых функциональных материалов на основе молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где М – переходный 3d-металл, со структурой двойного перовскита;

предложен перспективный анод для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с общей формулой $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$. С привлечением экспериментальных методов и расчетов в рамках теории функционала электронной плотности показана целесообразность его дальнейших исследований;

доказана ранее неизвестная термодинамическая нестабильность сложного оксида Sr_2CuMoO_6 при стандартных термодинамических условиях и установлены причины данной особенности;

введены в научный оборот новые экспериментальные данные о кислородной нестехиометрии и границах термодинамической стабильности соединений $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ и $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$ при повышенных температурах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность прогнозирования широкого спектра физико-химических свойств перовскитоподобных молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где M – переходный 3d-металл, методами теории функционала плотности.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс базовых экспериментальных (глицерин-нитратный синтез, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, высокотемпературное кулонометрическое титрование), а также теоретических (модифицированная теория функционала электронной плотности) методов исследования;

изложены статистико-термодинамические модели образования и миграции дефектов анионной подрешетки при повышенных температурах;

раскрыта взаимосвязь кристаллической, дефектной и электронной структуры оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni : показано, что конкретный механизм электронной проводимости данных материалов определяется степенью локализации электронных уровней 3d-металлов в глубине валентной зоны;

изучено влияние допирования катионной подрешетки на функциональные характеристики молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $\text{M} = \text{Mn}$ и Ni . Даны объяснения ранее полученным экспериментальным закономерностям;

проведена модернизация представлений о влиянии структурного беспорядка на параметры электронного и ионного транспорта двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены методики расчета концентраций дефектов в условиях их взаимодействия между собой, а также предложены критерии оценки необходимости учета этих эффектов в реальных материалах;

определены термобарические интервалы стабильности ряда материалов на основе $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ в области рабочих температур анодов топливных элементов;

создана схема оценки высокотемпературных транспортных коэффициентов нестехиометрических оксидных материалов с учетом их кристаллической и дефектной структуры;

представлены новые критерии целенаправленной химической модификации катионного состава молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ для улучшения их функциональных характеристик при повышенных температурах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные и теоретические результаты получены с помощью современных методов и прецизионного оборудования. Используемые в работе теоретические подходы основаны на хорошо известных, неоднократно апробированных и доказанных положениях, согласующихся с многочисленными литературными экспериментальными данными;

идея расчетов базируется на анализе и обобщении значительного количества экспериментальных и расчетных данных по структуре и свойствам рассматриваемых в работе сложных оксидов, а также родственных им соединений;

использованы теоретические и экспериментальные данные, полученные как самим автором, так и другими исследователями по данной тематике;

установлено качественное и, в ряде случаев, количественное соответствие результатов работы с ранее опубликованными данными, представленными в независимых источниках по рассматриваемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, обосновании и проведении большинства экспериментальных измерений, планировании и осуществлении расчетов

методами теории функционала плотности, формулировке математических моделей, а также интерпретации полученных результатов и подготовке соответствующих публикаций (совместно с научным руководителем).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: д.ф.-м.н. Зубков высказал критическое замечание по рисунку, касающемуся оптических свойств молибдата Sr_2NiMoO_6 , который не являлся частью диссертационной работы, но был представлен соискателем в качестве ответа на вопрос оппонента Ананьева М.В..

Соискатель Политов Б. В. согласился с критическим замечанием.

На заседании 10 марта 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Политову Б. В. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела за решение научной задачи по созданию новых молибден-содержащих сложнооксидных материалов, внедрение которых вносит вклад в технологические разработки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **22** человек, из них **6** докторов наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела (физико-математические науки), участвовавших в заседании, из **29** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за –**21**, против – **1**, недействительных бюллетеней – **0**.

Председатель диссертационного совета,
академик РАН



Поляков Е.В.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Дьячкова Т.В.

10.03.2023 г.