

Экспертное заключение по отчетным материалам и результатам работ за 2020 год

Грант РНФ 19-73-10026

Эксперт 1

Задачей настоящего исследования является разработка новых подходов к моделированию высоковалентных ионных проводников посредством кристаллохимического анализа и квантово-механических расчётов. Такие структуры могут стать основой новых материалов для следующих поколений аккумуляторов, что лежит в русле реализации Стратегии НТР РФ по направлению, связанному с переходом к новым материалам. В соответствии с заявкой в отчетном периоде ожидалось разработка геометрико-топологических алгоритмов прогнозирования высоковалентных анионных проводников, способных учитывать особенности анионной диффузии в кристаллах, и внедрение их в программный пакет ToposPro. Посредством скрининга кристаллографических баз данных было намечено выявление веществ, потенциально обладающих анионной проводимостью. Планировалось нахождение взаимосвязей между геометрическими характеристиками структуры кристалла и параметрами ионной диффузии. Ожидалось, что при помощи квантово-химических расчетов будут предсказаны диффузионные и механические свойства наиболее перспективных соединений, выполнено моделирование и оценено влияние разупорядочения и дефектов в кристаллах на ионную проводимость. В полном соответствии с планом исследований был разработан алгоритм прогнозирования высоковалентных анионных проводников, который включает геометрико-топологический анализ путей миграции ионов внутри каркаса кристаллических структур. С целью модификации имеющихся алгоритмов построения миграционных карт внесены изменения в способ расчета пороговых значений размеров каналов. В программу TOPOSPRO внедрены новые опции, позволяющие осуществлять скрининг кристаллографической базы данных отдельных групп соединений и прогнозировать размеры каналов с учетом типа атомов. Для тестирования способности модифицированной версии разрабатываемого программного пакета предсказывать наличие в кристаллах анионной проводимости были рассмотрены перовскитоподобные соединения. Как отмечено в отчёте, наиболее важными характеристиками, благоприятствующими высокой ионной проводимости, являются: наличие открытых каналов в кристаллической структуре, соединяющих вакансии и малый барьер между занятыми и свободными позициями. Согласно полученным результатам, наиболее значимым критерием существования анионной проводимости является радиус канала. Варьирование этого параметра позволило исполнителям найти оптимальное значение (2.2 Å), использование которого даёт хорошее согласие построенных карт миграции с экспериментальными данными по

анионной проводимости. Применение заложенных в программу критериев при скрининге кристаллоструктурной базы данных ICSD позволило сократить количество потенциальных анион-проводящих веществ до 10. Исполнители проекта выполнили модификацию развиваемой ими базы данных [batterymaterials \(https://batterymaterials.info\)](https://batterymaterials.info), в ходе которой внесена информация по литиевым, натриевым и цинк-ионным проводникам. С использованием программы VASP выполнены расчёты ионной проводимости в кислород-ионных проводниках LaAlO_3 , LaInO_3 , $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и MgNb_2O_6 . Последнее соединение было синтезировано и, согласно экспериментальным данным, оно характеризуется низкой энергией активации диффузии кислорода. В сотрудничестве с коллегами из Германии и Сингапура были найдены перспективные материалы с низкой энергией активации миграции ионов цинка. Для ряда сложных гидридов (LiNH_2 , LiBH_4 и Li_2NH) проведено квантово-механическое изучение влияния различных типов разупорядочения/дефектов в кристаллах на ионную проводимость. Показано, что использованная методика расчётов дает сопоставимые с экспериментальными значения энергии активации. По результатам проведённых исследований опубликовано три статьи, две из которых в журналах из первого квартала. Достигнутые научные результаты превышают заявленные, а плановые показатели перевыполнены. План работ на следующий год реализации проекта детализирован и включает дополнительные исследования, отсутствующие в первоначальной заявке. Таким образом, анализ отчетных материалов позволяет заключить, что коллектив способен успешно выполнить принимаемые обязательства.

Эксперт 2

Данный проект посвящен разработке новых алгоритмов прогнозирования высоковалентных ионных проводников, используемых, в частности, в твердооксидных топливных элементах. Представленный проект и полученные за отчетный период результаты оставляют очень хорошее впечатление. Научные результаты соответствуют высокому международному уровню. Публикационный план выполнен в полном объеме, при этом представленные за отчетный период работы опубликованы в высокорейтинговых журналах, соответствующих научной тематике данного проекта. Основной акцент в представленных исследованиях сделан на компьютерное моделирование кристаллохимических и кинетических параметров, отвечающих за ионную диффузию высокозарядных ионов в различных классах неорганических соединений. Несомненным преимуществом этих исследований является четкий и физически обоснованный алгоритм, на основании которого можно предсказывать и моделировать процессы диффузии с заданными параметрами. Использование этих алгоритмов позволит исследователями не только находить нужные матрицы из уже имеющейся и пополняемой базы данных, но также проводить целенаправленный синтез новых соединений с заданными характеристиками. В состав коллектива входят специалисты высокого уровня, что

гарантирует успешное прохождение всех последующих этапов этого проекта. Полученные данные по анионным проводникам выложены в интернет-базу данных batteryaterials.info, тестовая версия которой уже создана авторами и функционирует в сети интернет. Кроме того в базу данных добавлены дополнительные литературные данные по известным катионным и анионным проводникам (это непрекращающаяся работа ввиду непрерывного потока новых статей в профильных научных журналах). База batteryaterials.info является единственной в мире базой, объединяющей большие массивы данных как по известным, так и по теоретически предсказанным ион-проводящим материалам. По сравнению с уже имеющимися базами данных по данной тематике (например, materialsproject) создаваемый в рамках данного проекта сайт содержит не только расчётные данные, полученные методами DFT, но большой объем экспериментальных данных. Отчет содержит исчерпывающую информацию для проведения экспертизы научных достижений на данном этапе выполнения проекта. Замена в составе исполнителей не должна повлиять на возможность успешного решения поставленных задач. Считаю, что проект может быть financирован в запрашиваемом объеме.