

ОТЗЫВ

Председателя диссертационного совета

на диссертацию Куруча Дмитрия Дмитриевича

«Квантовохимические расчеты наноструктур на основе перовскитов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Работа Д. Д. Куруча посвящена квантово-химическим расчетам периодических систем на основе перовскитов состава ABO_3 , где А – атом щелочноземельного металла, а В – атом переходного металла четвертой группы Периодической системы. В круг исследуемых объектов включены чистые и гидратированные слои, имеющие бездефектные и дефектные поверхности, а также нанотрубки (НТ), полученные сворачиванием бездефектных слоев. Наличие наноразмерности в одном или двух пространственных направлениях логически объединяет все перечисленные системы.

Актуальность работы подтверждается следующим:

Перовскитоподобные кристаллы широко используются в электрохимических системах, в качестве высокотемпературных сверхпроводников, в элементах памяти большой емкости и в высокоточных оптических устройствах, а также в качестве катализаторов. Учитывая высокую технологическую важность перовскитов, не удивительно, что в течение последних лет объемные фазы и поверхности этих кристаллов являлись предметом экспериментальных и теоретических исследований. Есть основания предполагать, что эффективность указанных выше устройств может быть существенно повышена при переходе к наноразмерным материалам.

Известно, что дефектные перовскиты могут поглощать молекулы воды, диссоциация которых обуславливает возникновение протонной проводимости. Однако, механизм образования протонов в кристаллах до сих пор мало изучен. Адсорбция молекул на поверхности – это также существенный фактор, который определяет многие физические и химические свойства поверхностей кристаллов, нанослоев и нанотрубок. Например, адсорбция молекул воды на поверхности раздела между конденсированными и жидкими фазами определяет структуру двойного электрического слоя, который отвечает за функционирование электродных сенсоров и топливных элементов. Другой важный пример – это процесс фотокаталитического расщепления воды на поверхности неорганических наносистем, который является экологически

безопасным способом получения газообразного водорода и перспективен для развития «зеленой» энергетики. Очевидно, что из-за значительного увеличения удельной поверхности, роль гидратации должна возрастать, когда размер систем уменьшается до наноразмеров.

Диссертационная работа Д. Д. Куруча имеет достаточно четкую логическую структуру. Во введении представлен краткий обзор теоретических исследований кристаллических перовскитов, их поверхностей и нанообъектов на их основе. В методической части работы дано описание моделей наносистем и квантовохимического метода (гибридного варианта теории функционала плотности в приближении ЛКАО), принятого для выполнения расчетов. В следующем подразделе после рассмотрения объемных фаз перовскитов SrTiO_3 , BaTiO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 и трех базовых оксидов ZrO_2 , HfO_2 и Y_2O_3 , и тестирования методики расчетов на известных свойствах этих кристаллов, автор переходит к описанию расчетов нанослоев. Рассмотрение негидратированных систем завершается в третьем подразделе описанием результатов, полученных для нанотрубок. В четвертом и пятом подразделах представлены результаты расчетов гидратированных поверхностей кристаллов и нанотрубок, соответственно. Основные выводы работы перечислены в заключении. В конце работы приводится список цитированной литературы, содержащий 101 наименование. Работа представлена в двух вариантах, на русском и английском языках.

Отметим новые результаты представленной работы, которые являются наиболее значимыми с нашей точки зрения.

1. Установлено, что энергетический барьер для миграции кислородных вакансий на Y-замещенной поверхности BaZrO_3 и BaHfO_3 невелик и составляет $20\text{--}30$ кДж·моль⁻¹. Перенос вакансии в более глубокие слои энергетически невыгоден и требует затраты дополнительных 80 кДж·моль⁻¹ или более.

2. Диссоциативная адсорбция более благоприятна, чем молекулярная для всех поверхностей BaZrO_3 и BaHfO_3 . Адсорбция воды на HfO_2 -терминированной поверхности более экзотермична, чем на ZrO_2 -терминированной поверхности, в то время как адсорбция на BaO -терминированной поверхности нечувствительна к природе катиона В (Zr или Hf).

3. Диссоциация воды в окрестности кислородной вакансии на Y-замещенной поверхности BaZrO_3 и BaHfO_3 является высокоэкзотермическим процессом и происходит спонтанно. Наиболее благоприятное устойчивое положение протонов находится у мостиковых поверхностных атомов кислорода. Перенос протона с поверхности в слои расположенные ниже ре-

гламентируется большим энергетическим барьером перехода протона от мостикового положения «верх» к мостиковому положению «вниз», который достигает 120-130 кДж моль⁻¹.

4. На основе сравнения полученных энергий образования делается вывод, что стабильность нанотрубок на основе перовскитов возрастает в следующей последовательности исходных фаз $\text{SrZrO}_3 < \text{BaZrO}_3 \approx \text{SrTiO}_3 < \text{BaTiO}_3$. Такой порядок коррелирует с соответствующей последовательностью отношений $R_{\text{II}}/R_{\text{IV}}$ эффективных радиусов катионов: $1.6 < 1.9 \approx 2.0 < 2.3$. Этот факт может быть использован при интерпретации имеющихся экспериментальных данных и прогнозирования новых стабильных нанотрубок.

5. Наиболее стабильные одностенные НТ на основе перовскитов получены слипанием стенок изначально цилиндрических двустенных НТ с достаточно небольшим интервалом между стенками. Консолидированные стенки полученных тубулярных объектов состоят из 4-слойных блоков с искаженной кубической перовскитной структурой, которые связаны друг с другом посредством сильно реконструированных областей. Эти многогранные НТ отличаются довольно высокой стабильностью по сравнению с 2-слойными одностенными составляющими. Их энергия связывания колеблется от 50 до 100 кДж·моль⁻¹, а энергия образования ниже, чем энергия образования одностенных НТ, свернутых из 4-плоскостных нанослоев.

6. Тип адсорбции воды на поверхности многогранных нанотрубок, состоящих из блоков со структурой деформированных кристаллических слоев, зависит от локализации молекул воды. Адсорбция на деформированных или дефектных участках является преимущественно диссоциативной и характеризуется большими значениями энергии адсорбции. Величина энергии адсорбции особенно велика на внешних VO_2 -терминированных поверхностях (В – атом переходного металла). Таким образом, на внешних поверхностях более вероятен диссоциативный тип адсорбции. В тоже время молекулярный или смешанный тип адсорбции преобладает на внутренних поверхностях нанотрубок.

Результаты диссертационной работы практически полностью представлены в шести статьях, опубликованных в престижных международных журналах с высокими импакт-факторами.

По работе имеются следующие замечания.

1. Несмотря на большой объем расчетов, посвященных исследованиям дефектных нанослоев перовскитов, соответствующие нанотрубки (обладающие дефектной поверхностью) были полностью исключены из рассмотрения.

2. В работе не приведен анализ состояния экспериментальных исследований в рассматриваемой области, и поэтому практически отсутствует сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов для свойств нанослоев и нанотрубок на основе перовскитов.

3. В работе присутствуют некоторые редакционные замечания:

(а) Неточные формулировки. Например, на стр. 11, второй абзац, 9-я строка: «так как обе терминции появляются одновременно при образовании поверхности»;

(б) На стр. 55, последний абзац, 3-я строка, используется термин «табулярные объекты» вместо правильного «тубулярные объекты»;

(в) На стр. 63, ссылка [68] «Journal of [hysical chemistry C» вместо правильного «Journal of physical chemistry C». В этой же ссылке [68] дважды указаны фамилии авторов;

(г) Имеются также некоторые стилистические шероховатости и пунктуационные неточности.

Высказанные замечания не касаются существа выполненной работы, которая вносит существенный вклад в решение проблемы современного материаловедения, в частности, теоретического изучения наноструктур на основе перовскитов. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнения, так как все они получены с использованием современных вычислительных методов и программ квантовой химии, протестированных на известных из эксперимента свойствах объемных фаз рассмотренных материалов.

Полученные результаты могут быть включены в специальные курсы по неорганической химии наноматериалов и использованы в процессе преподавания соответствующих материаловедческих дисциплин.

На основании вышеуказанного считаю, что диссертационная работа Куруча Дмитрия Дмитриевича является законченным научным трудом и соответствует требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 №6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Автор диссертационной работы Куруч Дмитрий Дмитриевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Председатель диссертационного совета:
заведующий кафедрой химии твердого
тела Института химии СПбГУ,
профессор, доктор химических наук.

И.В.Мурин

01.12.2017

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ

