

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Аникиной Екатерины Владимировны

«Компьютерное моделирование наноматериалов на основе углерода для применения в водородной энергетике», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Исследование различных факторов влияющих на адсорбционные свойства материалов является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Традиционно, адсорбционную емкость материалов и энергии связи адсорбируемых атомов и молекул с адсорбентом изменяли за счет варьирования пористой структуры материалов. В последние десятилетия наиболее перспективным направлением исследований было исследование адсорбции наноструктурированными материалами. В диссертационной работе Аникиной Е.В. в качестве объекта исследований адсорбции выбраны углеродные наноструктуры – углеродные нанотрубки, карбиновые цепочки и графиновые слои. При этом графиновые слои были экспериментально синтезированы сравнительно недавно – γ 1-графдиин в 2010 году, а β 2-графдиин в 2015 году. Кроме того, автором диссертационной работы рассмотрен новый перспективный способ варьирования адсорбционных свойств углеродных материалов – за счет предварительного модифицирования их атомами металлов. Поэтому тема диссертационной работы Аникиной Е.В. актуальна с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. С практической точки зрения исследование адсорбции водорода на углеродных наноструктурах, декорированных атомами металлов, актуально, так как необходимо для разработки эффективных технологий хранения водорода. Развитие водородной энергетике и транспорта, работающего на водородном топливе, является важным для решения экологических задач, так как сгорание водорода не приводит к образованию вредных примесей отравляющих атмосферу. Однако для перехода автомобильного транспорта на водородное топливо необходимо научиться безопасно хранить водород в больших количествах. Добиться этого возможно в результате использования углеродных наноструктурированных материалов, которые изучаются в диссертационной работе Аникиной Е.В. Поэтому тема диссертации актуальна как для фундаментальных, так и прикладных исследований.

Структура и содержание работы

Структура работы обладает логическим единством. Диссертационная работа Аникиной Е.В. изложена на 152 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитированной литературы из 197 наименований.

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертации, приведены цели и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, отображена научная новизна результатов, их научная и практическая ценность, обоснована достоверность результатов исследования, описан личный вклад автора, перечислены конференции, на которых были апробированы результаты работы.

В первой главе приведен обзор литературы, касающийся материалов, которые можно использовать для безопасного хранения водорода. В первом разделе этой главы обсуждаются преимущества водородной энергетики по сравнению с энергетикой, основанной на сжигании углеводородного топлива. Во втором разделе описываются известные технические решения для хранения водорода. В разделе 1.3 обсуждаются теоретические и экспериментальные исследования, посвященные материалам для твердотельных водородных хранилищ, указываются требования к энергетическим характеристикам связи водород / структура-основа, обеспечивающим приемлемые термодинамические условия сорбции/десорбции водорода. Наконец, в разделе 1.4 подробно описываются известные к настоящему времени данные по углеродным соединениям как перспективным материалам для хранения водорода из-за их высокой удельной поверхности и малой плотности.

Вторая глава посвящена выбору и описанию методик моделирования, которые были использованы в диссертационном исследовании. Сначала в главе описываются теоретические основы методов моделирования. После этого дается краткое описание различных методов, используемых для расчета кристаллических и молекулярных соединений. Затем приводится анализ методов для моделирования наноструктур, для решения задач диссертационной работы выбирается метод теории функционала плотности и детально описываются особенности метода и приближения, которые используются при его применении в расчетах. В заключительном разделе второй главы подробно излагается методика моделирования, примененная в работе для исследования адсорбции водорода. Обсуждается проблема выбора обменно-корреляционного функционала для системы с дисперсионными взаимодействиями. Особое внимание уделяется выбору параметров моделирования в использованных программных пакетах (VASP и SIESTA), обеспечивающему необходимую точность вычисления энергии связи водорода со структурой. Обсуждается возможность получения согласованных результатов с использованием пакетов, где волновая функция представляется через базис атомноподобных орбиталей (SIESTA) и через базис плоских волн (VASP). Использованные пакеты также сравниваются с помощью методики дельта-теста, использующей расчеты свойств объемных материалов.

Третья глава посвящена изложению результатов исследования сорбционных свойств углеродных нанотрубок и карбиновых цепочек, декорированных атомами лития. В разделе 3.1 моделируются кресловидные нанотрубки трех разных радиусов и с разной длиной трансляции. В этом

разделе изучается, как на структурные и энергетические свойства водородных комплексов влияют кривизна поверхности нанотрубки, наличие адатома лития и размерные эффекты, обусловленные периодическими граничными условиями. Показано, что при внутренней адсорбции в тонких трубках размерные эффекты проявляют себя уже на комплексах, содержащих три молекулы водорода; при этом наблюдается заметная деформация сечения трубки, обусловленная в большей степени именно водородным комплексом. Такие стерические затруднения приводят к слишком малой водородной емкости УНТ при внутренней сорбции (менее 1 масс. %). При внешней сорбции водорода и лития никакой зависимости от длины нанотрубки замечено не было. При этом, на декорированных УНТ энергии связи водорода со структурой попадали в желательный интервал (обеспечивающий приемлемые термодинамические условия сорбции/десорбции водорода), что, теоретически, может дать водородную емкость более 9 масс. %. Раздел 3.2 посвящен исследованию углеродных цепочек – карбина. Моделирование сорбции лития на карбине показало, что при концентрациях металла не более C_6Li кластеризации не наблюдалось, по крайней мере, при комнатной температуре. При моделировании водородных комплексов было показано, что для 3-4 молекул H_2 их энергии связи попадают в нужный интервал, что соответствует водородной емкости карбина более 7 масс. %. Температуры десорбции при этом в ~ 2 раза превышают температуру кипения жидкого азота.

В четвертой главе исследуются сорбционные свойства двумерных графеноподобных слоев, декорированных атомами металлов. Раздел 4.1 посвящен чистому и допированному бором $\gamma 1$ -графдину, на который сорбировались атомы никеля. В этой структуре связь никеля оказалась слабее, чем в кристаллическом никеле, что означает повышенную вероятность кластеризации адатомов металла. Однако, ситуация изменилась в лучшую сторону после замещения одного атома углерода на атом бора. В итоге, никель сильно увеличил энергию связи водорода (до ~ 1 эВ на молекулу H_2), что приводит к слишком высоким температурам десорбции, не подходящим для мобильных водородных хранилищ. Оценки водородной емкости этого материала также были далеко от требуемых значений (около 1,2 масс. %). В разделе 4.2 исследуются свойства еще одного графеноподобного материала, $\beta 2$ -графдина. Из рассмотренных декорирующих элементов (натрий, калий и кальций) оптимальным по соотношению итоговая водородная емкость / энергии связи водорода оказался кальций, к тому же, кластеризации кальция не наблюдалось, по крайней мере, при расчетах с комнатной температурой. Итоговые водородные емкости составили около 6 масс. %, а температуры десорбции превышали температуру кипения азота в 2 раза.

В заключении сформулированы пять основных выводов по результатам диссертационной работы.

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором или в соавторстве.

Научная значимость результатов диссертации

Наиболее важным и новым результатом, установленным в диссертации, является, то, что в углеродных наноструктурах (нанотрубках и графитовых слоях) с адсорбированными на них атомами металлов может значительно увеличиться энергия адсорбции водорода, за счет чего такие соединения могут оказаться перспективными материалами для водородной энергетики.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием хорошо известных и апробированных *ab initio* методов теории функционала плотности в различных приближениях, тщательным сопоставлением результатов расчетов, полученных разными методами и программными пакетами, а также сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными или результатами, полученными другими авторами.

Публикации и апробация

Материалы диссертации Аникиной Е.В. достаточно полно опубликованы в 17 научных работах, из которых 7 статей опубликованы в изданиях рекомендованных ВАК РФ для публикаций результатов диссертационных работ (четыре из этих 7 статей опубликованы в журналах индексируемых в Web of Science и Scopus). Результаты, полученных в процессе диссертационного исследования прошли хорошую апробацию на четырнадцати отечественных и международных конференциях.

Практическая значимость

С практической точки зрения результаты диссертации могут быть использованы при разработке технологий синтеза новых материалов на основе углеродных нанотрубок и графитовых слоев для использования в качестве адсорбентов для хранения водорода. Такие материалы необходимы для широкого внедрения экологически чистого транспорта, работающего на водородном топливе.

По диссертации Аникиной Е.В. имеется ряд **вопросов:**

1. В диссертации рассматриваются соединения, сформированные преимущественно за счет ван-дер-ваальсовых связей. Методы теории функционала плотности (DFT) использующие приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA) не достаточно корректно описывают соединения такого типа. Не случайно для моделирования соединений такого типа в теории функционала плотности разработаны новые функционалы – например, потенциал Рутгерса-Чалмерса (vdW). Подобные функционалы, наряду с полуэмпирическими поправками, использовались в диссертации для расчета соединений на основе низкоразмерных углеродных материалов. Зачем же совместно с расчетами с

vdW поправками выполнялись дополнительные расчеты с приближениями DFT-LDA и DFT-GGA?

2. Значительная часть работы посвящена сравнению между собой результатов расчетов полученных разными методами и разными компьютерными пакетами. Почему в таком же объеме не было выполнено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными?

3. Из каких соображений в диссертации рассматривали углеродные наноструктуры с присоединенными атомами металлов для адсорбции водорода. В водородной энергетике одним из основных требований к материалам, предназначенным для хранения водорода это высокая массовая доля водорода относительно массы материала адсорбента. Именно из этих соображений в качестве наиболее перспективными считаются углеродные материалы, в которых при адсорбции на каждый углеродный атом одного атома водорода массовая доля водорода будет порядка 8 %. Очевидно, что добавка в углеродные материалы атомов металлов должна существенно понизить эту характеристику. Зачем тогда было исследовать адсорбцию водорода в такие материалы, если они заведомо не подходят по критерию массовой доли водорода?

4. В работе было выполнено моделирование адсорбции водорода на поверхности изолированных нанотрубок и графитовых слоев. В природе углеродные соединения встречаются не в виде изолированных наноструктур, а в виде сложных соединений из этих наноструктур – например, графитовые слои формируют кристаллы графита, однослойные нанотрубки формируют многослойные нанотрубки или жгуты однослойных нанотрубок. Почему же тогда для оценки адсорбционной емкости и процессов адсорбции водорода в диссертации были исследована адсорбция на поверхности изолированных нанотрубок, а не реальных материалов получающихся при упаковке наноструктур в кристаллы? Разве в кристаллах соседние графитовые слои или нанотрубки не должны значительно ограничивать пространство доступное для адсорбции, как для атомов металлов, так и для молекул водорода и в разы снизить количество адсорбированного водорода по сравнению с теми оценками, которые приведены в диссертации?

Также по диссертации Аникиной Е.В. имеется **ряд технических замечаний**, касающихся оформления работы и используемой в ней терминологии:

1. Для обозначения соединений углеродных нанотрубок и слоев графита с различными атомами во всех случаях используются аббревиатуры УН@Х, где Х – адсорбированный атом, а УН – соответствующая углеродная наноструктура. Однако такие обозначения (со значком @) допустимо использовать только в случае обозначения эндоэдральных соединений, когда неуглеродные атомы или молекулы располагаются внутри каркасной углеродной наноструктуры (т.е. для слоевых – некаркасных структур такое обозначение совсем нельзя использовать, а для нанотрубок можно

использовать только для адсорбции с внутренней стороны нанотрубки). Кроме того, в обозначениях эндоэдральных наноструктур принято первым указывать то, что находится внутри каркаса, только затем что за каркасная структура является основой – например, $\text{Li}@\text{C}_{60}$ – это фуллерен C_{60} , внутри которого содержится атом лития, $\text{C}_{60}@\text{C}_{240}@\text{C}_{540}$ это многослойный фуллерен со структурой подобной матрешке: C_{60} вложен в C_{240} , а вместе они вложены в C_{540} . Если же интерпретировать обозначения принятые автором в диссертации то запись $\text{GBY}@\text{B}$ должна быть интерпретирована так как будто бы графдиинный слой инкапсулирован внутрь одного атома бора. В научной литературе принята описанная выше система обозначений и желательно придерживаться ее, а не изобретать собственную.

2. В диссертации приведены исследования адсорбции на поверхности гибридных графиновых соединений, состоящих из $\text{sp}+\text{sp}^2$ гибридизированных атомов. Для их обозначения автором диссертации были использованы термины предложенные авторами, которые смогли их экспериментально синтезировать – графдиин и енин. Понятно желание авторов, синтезировавших графиновые слои, придумать уникальные термины, чтобы подчеркнуть уникальность своих достижений. Однако эти соединения были исследованы теоретически значительно раньше, чем их удалось экспериментально синтезировать, и для их обозначений использовались другие термины, которые являются общепризнанными и являются частью общей схемы обозначения всех возможных графиновых структур. Формально структура любого графинового слоя может быть получена из графенового слоя при замене всех или части углерод-углеродных связей на карбиновые цепочки длиной в 2, 4, 6 и т.д. атомов. При замене всех трех связей получают α графины, двух связей β графины и замене одной связи γ графины различных полиморфных разновидностей. Поэтому изученные в работе соединения являются: графдиин это $\gamma 1$ -графин-2 (или $\gamma 1$ -графдиин), а енин это $\beta 2$ -графин-2 (или $\beta 2$ -графдиин). Использование в диссертации общей системы обозначения графиновых соединений было бы более корректным и сделало бы более понятным, о каких структурах идет речь.

3. Формулы в диссертации пронумерованы частично. Нумерация отсутствует у формул на страницах 40, 43, 44, 55, 103, 108, 130.

Высказанные **вопросы и замечания** ни в коей мере не снижают ценности представленной работы и **не влияют на положительную оценку** работы в целом.

Таким образом, диссертационная работа Аникиной Е.В. «Компьютерное моделирование наноматериалов на основе углерода для применения в водородной энергетике» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научных задач, имеющих существенное значение для развития физики конденсированного состояния в области, связанной с исследованием адсорбционных свойств наноструктурированных углеродных материалов для использования их в водородной энергетике. Сформулированные автором диссертации

положения, выносимые на защиту, хорошо аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, свидетельствующие о личном вкладе автора диссертации в физику конденсированного состояния. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях - автором опубликованы 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ (четыре из этих статей опубликованы в журналах индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus). Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация соответствует всем требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней» к кандидатским диссертациям, а ее автор Аникиной Екатерины Владимировны заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен официальным оппонентом, профессором кафедры физики конденсированного состояния Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», доктором физико-математических наук, профессором Беленковым Евгением Анатольевичем.

Я, Беленков Евгений Анатольевич даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 212.298.04, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,
д.ф.-м.н. (01.04.07 - физика конденсированного состояния),
профессор, профессор кафедры физики
конденсированного состояния
ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

Евгений Анатольевич Беленков

454001, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129
+7 (351)799-71-17, belenkov@csu.ru

Подпись Е.А. Беленкова заверяю:

Специалист по кадрам
В.И. Акутина

«29» апреля 2021 года