

ОТЗЫВ

официального оппонента, профессора ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н. Тюрина Юрия Ивановича, на диссертацию Аникиной Екатерины Владимировны «Компьютерное моделирование наноматериалов на основе углерода для применения в водородной энергетике», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы.

Одной из основных проблем практической реализации водородных технологий является создание эффективных накопителей водорода. Перспективными могут стать твердотельные адсорбционные накопители с удержанием водорода за счет энергии химической связи. Такой способ обеспечивает низкотемпературное извлечение и сорбционное удержание водорода с достижением высоких значений водородной емкости. Адсорбент при этом должен обладать стойкостью к термоциклированию. Для благоприятных условий сохранения стабильности в циклических процессах энергия связи водород-поверхность должна находиться в диапазоне 0,2-0,6 эВ. Этого можно достичь «квазимолекулярным» характером взаимодействия водород-поверхность, посредством декорирования поверхности атомами металлов, диспергированными на поверхности основы.

Важную проблему составляет и выбор материала-основы, определяющего итоговую водородную емкость – например, углеродные наноматериалы различной размерности с малой плотностью, высокой удельной поверхностью, пористостью, прочностью и разумной стоимостью производства.

Поэтому **актуальными и своевременными** представляются исследования методами компьютерного моделирования накопления водорода в низкоразмерных углеродных наноструктурах, предоставляющих разнообразные варианты для декорирования атомами металлов, и оценка их параметров как материалов для водородных накопителей (например, енин, декорированный щелочными и щелочноземельными металлами (Na, K, Ca), и адсорбция водорода на декорированных структурах).

Цель диссертационной работы Аникиной Екатерина Владимировны состоит в

исследовании методами компьютерного моделирования адсорбции водорода на низкоразмерных углеродных структурах, декорированных атомами металлов, и оценка их параметров как материалов термоциклируемых водородных накопителей.

Успешному достижению заявленной цели работы способствовали корректно поставленные задачи и последовательность в методологии диссертационного исследования.

Диссертационное исследование изложено на 152 страницах, включая 42 рисунка, 26 таблиц. Работа содержит введение, 4 основных раздела, заключение и список литературы из 197 наименований. Диссертация написана ясным, научным языком и оформлена в соответствии с положением о присуждении ученых степеней.

Краткое содержание работы.

Во введении отмечена актуальность и оценена степень разработанности темы исследования, поставлена цель работы, сформулированы задачи исследований, представлена методология исследований, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен хороший аналитический обзор теоретических и экспериментальных работ по возможным материалам для твердотельных водородных накопителей.

В разделе 1.1 обоснована актуальность исследования экологически чистых источников энергии, показана перспективность водорода как энергоносителя.

В разделе 1.2 сформулированы требования к компактным водородным хранилищам и обсуждаются проблемы технологий хранения водорода.

В разделе 1.3 проведен обзор теоретических и экспериментальных исследований материалов для твердотельных водородных хранилищ; сделан выбор наиболее перспективных адсорбентов – углеродных наноструктур.

В разделе 1.4 для исследования выбраны «квазиодномерные» углеродные нанотрубки, одномерный карбин и двухмерные структуры: графдин и енин.

Во второй главе автором подробно обсуждаются используемые в диссертации методы моделирования и с помощью численных экспериментов отрабатывается методика выбора

параметров моделирования, обеспечивающая необходимую точность вычислений. Особое внимание уделено оптимизации в пакете SIESTA базиса атомноподобных орбиталей и вычислению поправки, компенсирующей ошибку суперпозиции базисного набора.

В третьей главе изучаются сорбционные свойства одномерных (карбин) и квази-одномерных (УНТ) углеродных материалов, декорированных атомами лития.

Сорбционный комплекс $\text{УНТ}(n,n)@\text{Li} + k\text{H}_2$ изучается с использованием пакета SIESTA и периодических граничных условий (ПГУ). Показано, что размерные эффекты по-разному проявляют себя при внешней и внутренней адсорбции водорода, особенно для тонких трубок, начиная с трубки (5,5). При внешней адсорбции водорода размерные эффекты незначительны. При внутренней адсорбции в тонких трубках размерные эффекты проявляют себя в энергетических параметрах адсорбции и в геометрических параметрах углеродного каркаса, деформируемого адсорбированным водородом. В УНТ более толстых, чем трубка (5,5) размерных эффектов не замечено. Изучен чистый и декорированный литием карбин. Вычисленные энергии адсорбции водорода были использованы для оценки температуры десорбции H_2 .

В главе 4 рассмотрены сорбционные свойства 2D-материалов на основе углерода (графдиена и енина), декорированных атомами различных металлов. Исследованы структура и сорбционные свойства чистого и допированного бором графдиена, наиболее устойчивого двумерного аллотропа углерода с ацетиленовыми цепочками; рассматривалось влияние на эти свойства декорирование атомами никеля. Изучены структура, электронные и сорбционные свойства енина (CEY), чистого и декорированного атомами Na, K и Ca. Водородная емкость для комплексов $\text{CEY}@\text{Ca}$ составляет 5,9 и 8,0 масс. % для PBE-D3 и CA-LDA расчетов, соответственно, что превышает требования к водородной емкости материалов-хранилищ к 2025 году. На $\text{CEY}@\text{Ca}$ можно ожидать получения температур десорбции водорода, превосходящих в 2 раза температуру кипения жидкого азота уже при атмосферном давлении.

В заключении диссертации приведены основные результаты и выводы.

Достоверность научных результатов диссертационной работы Е.В. Аникиной обеспечивается использованием современных методов расчета структуры и свойств конденсированных тел, базирующихся на методе функционала электронной плотности и

реализованных в широко и тщательно апробированных программных пакетах SIESTA и VASP. Выполнением предварительных численных экспериментов для каждого исследованного типа структур с целью определения расчетных параметров, обеспечивающих точность расчета и вытекающую из нее достоверность предсказаний. Сравнением с данными экспериментальных и расчетных исследований, полученных и опубликованных другими авторами. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с доступными работами по моделированию, использующими как метод функционала электронной плотности, так и более точные подходы, а также сопоставление с существующими экспериментальными результатами.

Научная новизна.

1. Изучено влияние размерных эффектов на энергетические и структурные характеристики водородных комплексов в декорированных литием углеродных нанотрубках (на внутренней и внешней поверхностях).
2. Исследовано поведение водородных комплексов на карбине, декорированном литием, графдиине, декорированном никелем, еинине с адсорбированными атомами щелочных металлов (Na, K, Ca), получены оценки водородных емкостей и температур десорбции.

Научная и практическая ценность.

Установлена возможность управления сорбционными свойствами углеродных наноструктур по отношению к водороду путем создания на их поверхностях активных центров адсорбции атомами металлов. Рассмотрена картина физического взаимодействия молекулярного водорода с декорированными углеродными наноструктурами, обладающими предельными значениями удельной поверхности: квази-1D структурами – углеродными нанотрубками (УНТ), 1D структурами – карбином, 2D-структурами – графдином и еинином. Практический интерес представляют результаты оценки водородной емкости рассмотренных структур, особенно структур, имеющих емкость вблизи и выше границы «коммерческой привлекательности» для материалов водородных накопителей, устанавливаемых на транспортных средствах. При поиске новых материалов за пределами семейства, рассмотренного в работе, практическую ценность представляет также разработанная в диссертации методика проведения первопринципного моделирования, использующая все или почти все возможности для

повышения надежности и точности результатов, доступные для использованных в работе программных пакетов.

Апробация. Основные материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 17 печатных работах, в том числе семь – публикации в рецензируемых научных изданиях и журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, из них четыре – в изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science. а также представлены на 14 российских и зарубежных научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Замечания по диссертационной работе

1. Безусловно, на этапе поиска материала для водородных накопителей важно использовать компьютерное моделирование материалов для выбора наиболее перспективных структур. Но вместе с тем верно и обратное – эксперимент так же подсказывает направление выбор структур большой водородной емкости. В этом смысле были бы интересны например ссылки на экспериментальные работы и их обсуждение (например: International Journal of Hydrogen Energy Volume 43, Issue 24, 14 June 2018, Pages 11120-11131 Enhanced hydrogen storage performance of three-dimensional hierarchical porous graphene with nickel nanoparticles

YurongLiuaZongqiangZhangaTianyuWangb Nanoconfinement of borohydrides in hollow carbon spheres: Melt infiltration versus solvent impregnation for enhanced hydrogen storage International Journal of Hydrogen Energy29 July 2019... Volume 44, Issue 41, 30 August 2019, Pages 23225-23238. Qiwen LaiYuwei YangKondo-Francois Aguey-Zinsou и др.)

2. В методах машинного поиска с его обилием получаемых возможных вариантов структур - возможно следовало бы обратиться к автоматизированным высокопроизводительным методам скрининга материалов для хранения водорода, которые должны стать теоретической основой для экспериментальных исследований. (IJNE. Volume 45, Issue 46, 21 September 2020, Pages 25054-25064 An effective method to screen carbon (boron, nitrogen) based two-dimensional hydrogen storage materials)

3. Оптимален ли был выбор для части расчетов программы SIESTA с её проблемами в описании Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородных связей?

4.Стр.10 – правильно отмечен личный вклад – но не упомянут руководитель?

Заключение

Отмеченные недостатки не касаются основных результатов и выводов, не затрагивают принципиального существа диссертации и не снижают положительную оценку проведенного В.Е. Аникиной исследования. Результаты диссертации хорошо апробированы на 14 международных и Российских научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния в пункте 5: разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

Диссертационная работа Аникиной Екатерины Владимировны отвечает требованиям п. 9 ВАК о присуждении ученых степеней, а диссертационная работа «Компьютерное моделирование наноматериалов на основе углерода для применения в водородной энергетике» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, а её автор Аникина Екатерина Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, профессор Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
доктор физико-математических наук

В.Тюрин

Тюрин Юрий Иванович

Дата 22.04.2021

Подпись Тюрин Ю. И. заверяю:

И.о. Учёного секретаря ТПУ

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: +7 (3822) 701777 Вн.т. 1504

Эл. адрес: tvurin@tpu.ru

Должность: профессор Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий ТПУ

Ф.И.О. Тюрин Юрий Иванович

Даю согласие на обработку персональных данных В.Тюрин Ю.И. Тюрин



Кулинич Е.А.