

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИМЕТ УрО РАН,
академик РАН, профессор

А.А. Ремпель

«30» апреля 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлургии Уральского отделения

Российской академии наук (ФГБУН ИМЕТ УрО РАН)

на диссертационную работу 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

1. Актуальность избранной темы.

В настоящее время водород привлекает к себе все больше внимания как эффективный энергоноситель. Ожидается, что его использование позволит ослабить давление на экологическое состояние планеты, оказываемое выбросами в атмосферу продуктов сгорания традиционных источников энергии. Одним из препятствий на пути создания экономически привлекательной «водородной энергетики» является отсутствие безопасных и удобных для массового применения водородных хранилищ, позволяющих запасать и расходовать водород при термодинамических условиях, сравнительно легко реализуемых на практике. Возможная реализация заключается в использовании пористых материалов с большой удельной поверхностью, способных, с одной стороны, адсорбировать водород в достаточных количествах, а с другой стороны – удерживать его не слишком сильно, чтобы обеспечить обратимость циклов адсорбции/десорбции при приемлемых для практики условиях. Эти два требования к материалам хранилищ противоречивы. В настоящее время материалы, обеспечивающие необходимый консенсус, не найдены. В настоящей работе осуществлен поиск подходящих материалов с помощью предварительной оценки их перспективности методами компьютерного моделирования, основанными на фундаментальных физических принципах. Сказанное выше позволяет заключить,

что представленное Аникиной Е.В. исследование является целесообразным и актуальным.

2. Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства.

В июне 2020 г. Правительство РФ утвердило «Энергетическую стратегию Российской Федерации на период до 2035 года», где была закреплена роль водородной энергетики. В октябре 2020 г. утвержден среднесрочный план (дорожная карта) развития водородной энергетики России до 2024 года, направленный «на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту». Достижение этих целей осуществляется в том числе путем государственной поддержки проектов по производству, хранению, транспортировке и использованию водорода, а также проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по критически важным направлениям развития науки, техники и технологий. В частности, рассматриваемая в диссертации тематика поддержана в 2021 г. грантом РФФИ и правительства Челябинской области (N 20-42-740002 «Декорированные атомами металлов дефектные углеродные нанотрубки как перспективный материал зеленой энергетики»), а ранее - Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (№ 945 (2014107-ГЗ), «Структура и электрические свойства эндо- и экзоэдральных комплексов углеродных нанотрубок: моделирование из первых принципов», 2014-2016 гг).

3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В диссертационной работе Аникиной Е.В. имеются новые научные результаты, например, в рамках метода функционала электронной плотности впервые выполнен систематический анализ ряда факторов, существенно влияющих на окончательные результаты расчетов, что позволило разработать технологию моделирования, повышающую точность и достоверность результатов. С помощью указанной технологии впервые получены следующие результаты: сделаны оценки водородных емкостей и температур десорбции водородных комплексов на карбине, декорированном литием, графдине, декорированном никелем, и с адатомами щелочных металлов (Na, K),

Показано, что небольшую энергию связи молекул водорода с поверхностью углеродного материала можно значительно (в разы) увеличить за счет образования новых центров адсорбции в виде адсорбированных на этой поверхности атомов металлов – за счет декорирования поверхности. Коэффициент увеличения зависит от выбора рода атома декора и изменяется от атома к атому

в широком диапазоне, что позволяет настроиться в нужный интервал энергии связи (0.2-0.6 эВ) выбором атомов декора. При этом оказывается, что атомы переходных металлов (Ni) удерживают молекулярный водород слишком сильно, а атомы щелочных металлов (Na и K) – слишком слабо.

Расчеты показали, что вероятность кластеризации атомов декора на поверхности рассмотренных углеродных структур невелика для атомов щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca) ввиду того, что энергии их связи с углеродным каркасом превышают энергию когезии в объемной фазе. Для переходного металла (Ni) ситуация обратная - большая энергия связи оказывается все-таки меньше энергии когезии.

4. Значимость для науки и производства полученных результатов.

Низкоразмерные углеродные структуры имеют высокую удельную поверхность, которая, однако, слабо удерживает молекулярный водород. В диссертации показано, что за счет декорирования поверхности углеродной матрицы атомами металлов можно управлять энергией связи молекул H_2 с поверхностью в довольно широких пределах - от десятков мэВ (для щелочных металлов тяжелее лития) до более чем 1 эВ (для переходных металлов, например, Ni). В эти пределы попадает и интервал энергий связи, оптимальный для материалов водородных хранилищ (0.2-0.6 эВ).

С помощью компьютерного моделирования получена довольно полная физическая картина взаимодействия молекулярного водорода с углеродными наноструктурами, декорированными атомами металлов разного рода и обладающими предельными значениями удельной поверхности: квази-1D структурами – углеродными нанотрубками (УНТ), 1D структурами – карбином, 2D-структурами – графдином и енином.

Выполненное исследование позволило выявить среди рассмотренных в работе низкоразмерных углеродных структур те, емкость которых по водороду ожидается вблизи или выше границы «коммерческой привлекательности» для материалов мобильных водородных хранилищ, устанавливаемых на транспортных средствах. Материалы на основе таких структур могут быть рекомендованы для последующего синтеза и лабораторных испытаний.

- Поиск новых материалов, очевидно, будет продолжен и за пределами рассмотренного в работе семейства. Компьютерное моделирование в настоящее время становится неременным атрибутом этого поиска и составляет его начальную фазу. Поэтому практическую ценность представляет также разработанная в диссертации методика проведения (или технология) первопринципного моделирования, использующая все возможности для повышения надежности и точности результатов, доступные для использованных в работе программных средств.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

- Все результаты, представленные в работе, получены с использованием современных методов расчета структуры и свойств конденсированных тел, базирующихся на первых принципах и теории функционала электронной плотности (DFT), реализованных в широко известных и тщательно апробированных программных пакетах SIESTA и VASP. С их помощью выполняется значительная часть исследований в области физики конденсированного состояния, опубликованных в мировой печати.
- В работе выполнен большой объем предварительных численных экспериментов для каждого исследованного типа структур, имеющих целью определить расчетные параметры, приближения и поправки, обеспечивающих точность расчета и вытекающую из нее достоверность предсказаний. Результаты этих экспериментов положены в основу технологии моделирования, примененную далее в расчетах всех рассмотренных в работе систем.

Выполнено сравнение с данными экспериментальных и расчетных исследований, полученных и опубликованных другими авторами, во всех случаях, когда это было возможно. Сравнение показало, что полученные в работе результаты согласуются с литературными данными по моделированию подобных систем и с имеющимися результатами экспериментов.

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Она содержит 152 страницы текста, 42 рисунка, 26 таблиц и список использованных литературных источников, включающий 197 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В **первой главе** проведен обзор теоретических и экспериментальных работ по возможным материалам для твердотельных водородных хранилищ.

В ее четырех разделах содержатся:

- Обоснование актуальности исследований по созданию экологически чистых источников энергии и перспективности водорода как энергоносителя; формулировка проблем, связанных с развитием водородных технологий.
- Требования, предъявляемые к компактным водородным хранилищам; проблемы существующих технологий хранения водорода (газовая компрессия, сжижение и их гибрид); возможные варианты взаимодействия молекулярного водорода с адсорбентом.
- Обзор теоретических и экспериментальных исследований возможных материалов для твердотельных водородных хранилищ; энергетические критерии

для взаимодействия водород-адсорбент в таких материалах; обоснование выбора наиболее перспективных адсорбентов – углеродных наноструктур.

- Описание различных аллотропных форм углерода и их взаимодействия с водородом; результаты анализа литературных данных, указывающие на необходимость создания активных центров адсорбции путем декорирования поверхности адсорбента атомами металлов; требования к адсорбенту и легирующим элементам; обоснование выбора объектов исследования.

Вторая глава посвящена обсуждению использованных в диссертации методов моделирования и разработке технологии моделирования намеченных объектов исследования, обеспечивающей необходимую точность вычислений. Ее два раздела содержат:

- Обсуждение роли компьютерного моделирования в исследованиях материалов и методов моделирования конденсированных фаз; обоснование выбора методов моделирования в данном исследовании - метода функционала электронной плотности, DFT, и первопринципной молекулярной динамики, AIMD; подробное обсуждение приближений, используемых в методе DFT.
- Рассматриваются факторы, влияющие на точность расчета энергии связи молекулярного водорода с матрицей: выбор приближения для обменно-корреляционного потенциала, способ учета вкладов от слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, выбор параметров вычислительных схем в приближении сильной связи (пакет SIESTA) и слабой связи (пакет VASP). На основании численных экспериментов разрабатываются методика (технология) моделирования рассматриваемых в работе систем, позволяющая увеличить точность и достоверность результатов.

В **третьей главе** изучаются сорбционные свойства одномерных (карбин) и квази-одномерных (УНТ) углеродных материалов, декорированных атомами лития. В двух ее разделах содержатся:

- Исследование адсорбции водорода на комплексах УНТ@Li в зависимости от размера моделируемого фрагмента (размерный эффект), кривизны поверхности УНТ, вида адсорбции (внутренняя или внешняя), выбора приближения для обменно-корреляционного потенциала и количества молекул водорода, связанных с литиевым центром адсорбции.
- Результаты моделирования адсорбции водорода на 1D углеродной структуре – карбине, имеющей при декорировании литием 2 модификации. Здесь выясняются те же зависимости, что и в случае, упомянутом выше, за исключением зависимостей, не имеющих для карбина смысла.

В **четвертой главе** рассматриваются сорбционные свойства 2D-материалов на основе углерода (графдиин и енина), декорированных атомами различных металлов. В двух ее разделах содержатся:

- Исследование структуры и сорбционных свойств чистого и легированного бором графдиина - наиболее устойчивого двухмерного аллотропа углерода с ацетиленовыми цепочками, а также влияния на эти свойства декорирования атомами никеля.
- Результаты моделирования структуры, электронных и сорбционных свойств енина (SEY), чистого и декорированного атомами Na, K и Ca; результаты моделирования методом первопринципной молекулярной динамики комплекса SEY@Ca состава $C_{10}Ca$, подтверждающие его термическую устойчивость и отсутствие кластеризации атомов Ca при температуре 300 K.

В заключительной части диссертации «**Основные результаты и выводы**» суммируются и обобщаются полученные автором результаты его диссертационного исследования.

Замечания

1. Остается до конца неясным вопрос практического применения изученных низкоразмерных систем, а именно насколько характеристики, рассчитанные для идеальных объектов, можно перенести на реальные, в частности будут ли нанотрубки или двухмерные структуры укладываться в компактные трехмерные структуры.
2. Рассчитанные значения водородной емкости углеродными нано-системами, декорированными металлами, исходят из предположения, что они притягиваются к атомам внедренных металлов, концентрации которых имеют максимально возможные значения и заполняют все возможные междоузлия. Возможно ли это на практике?
3. Не сделано подробных выводов о соответствии рассчитанных характеристик имеющимся экспериментальным данным. В частности, не ясно какому приближению отдать предпочтение, так как имеется большой разброс рассчитанных энергетических параметров в зависимости от выбора обменно-корреляционного потенциала: приближение локальной плотности, градиентное приближение, гибридные методы.
4. В работе исследованы четыре типа углеродных нано-структур и выбрано пять различных металлов для их декорирования. При этом для нанотрубок и карбина выбран Li, для графдиина – Ni, а для енина – Na, K, Ca. Для более обоснованного вывода о предпочтительности выбора того или иного металла было бы логичнее исследовать все нано-структуры со всеми металлами.
5. Диссертация оформлена не по ГОСТУ.

Указанные замечания никоим образом не умаляют актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных в диссертационной работе результатов. Рассмотрение структуры диссертации в целом показывает, что выполненное исследование является актуальным, его цели и задачи в достаточной

степени обоснованы; метод исследования – первопринципное компьютерное моделирование - отвечает современному уровню развития вычислительных методов в физике конденсированного состояния; автором предприняты все возможные меры для повышения точности и надежности результатов расчетов; получен ряд новых данных о свойствах изучаемых систем, важных в научном и практическом отношениях; по итогам работы сделаны научно обоснованные выводы.

Аннотация представленной диссертации правильно передает ее структуру, основное содержание, полученные результаты и выводы.

7. Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе три [аннотация, ссылки А5-А7] – публикации в рецензируемых научных изданиях и журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, четыре [А1-А4] – в изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science.

Имеющиеся в диссертации материалы достаточно полно представлены в указанных выше работах и прошли апробацию на научных конференциях.

Заключение

Диссертация Аникиной Екатерины Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится **решение задачи** поиска материалов для твердотельных хранилищ водорода методами первопринципного компьютерного моделирования, имеющей значение для развития вычислительных методов физики конденсированного состояния. Содержание работы соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Рассмотренная диссертация, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Научная новизна и достоверность результатов сомнений не вызывают.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Аникина Екатерина Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Отзыв составлен кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории порошковых и композиционных материалов Отдела материаловедения ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук Юрьевым А.А.

Отзыв рассмотрен и утвержден на научном семинаре лаборатории порошковых и композиционных материалов Отдела материаловедения и на заседании Ученого совета ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 6 от «30» апреля 2021 г.

Заведующий лабораторией порошковых и композиционных материалов, кандидат физико-математических наук  В.А. Крашанин

Подпись заведующего лабораторией порошковых и композиционных материалов, кандидат физико-математических наук В.А. Крашанина удостоверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, к.х.н.  А.В. Долматов