

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Михалёвой Н.С. «Моделирование сорбции и диффузии лития в материалах на основе α -плоскости бора, BC_3 и кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Устройства способные электрохимически аккумулировать и преобразовать энергию представляют собой перспективный и экологически чистый источник энергии. К ряду таких устройств принадлежат литий-ионные аккумуляторы, являющиеся эффективными, легкими и перезаряжаемыми источниками питания для бытовой электроники, электрических и гибридных транспортных средств. Способность литий-ионных батарей обратимо накапливать литий зависит от природы и морфологии активного электродного материала и определяется максимально возможной скоростью зарядки и разрядки аккумулятора. Одной из основных проблем материалов анода является возникновение механических напряжений при внедрении лития, приводящих к его разрушению.

В настоящее время наиболее предпочтительным анодным материалом для коммерческого использования является графит характеризуемый устойчивостью к механическим напряжениям при 10 % изменением объема. Однако, многие другие материалы, обладающие большей удельной емкостью, чем графит в настоящее время изучены недостаточно. В этой связи, актуальность исследований посвященных поиску новых и изучению уже имеющихся электродных материалов для повышения эффективности и надежности литий-ионных аккумуляторов не вызывает сомнений.

Обоснование выбора объектов исследования приведено в первой главе диссертации. Предложено исследовать соединения на основе BC_3 и α -плоскости бора как потенциальные электродные материалы литий-ионных аккумуляторов, поверхность Si (100) для понимания проблемы диффузии лития в объем кремния.

Вторая глава посвящена описанию теоретических методов и подходов, с помощью которых в работе были выполнены квантово-химические расчеты. Кроме того, в ней обосновывается адекватность и оптимальность их выбора.

В третьей главе изложены результаты моделирования сорбции и диффузии в исследуемых объектах. В частности проведена оценка влияния допирования и степени насыщения поверхности кремния (100) литием. В результате было установлено, что допанты оказывают слабое воздействие, в то время как увеличение концентрации лития приводит к протеканию диффузии с поверхности в объем с большей вероятностью, чем в обратном направлении. Также в этой главе показано, что интеркаляция лития в BC_3 сопровождается структурным переходом аналогичном переходу в графите. По результатам исследования зависимости энергетической стабильности интеркалированных соединений α -плоскости бора и BC_3 от концентрации лития установлено, что все изученные соединения стабильны. При этом обнаружено, что энергетические барьеры переходов лития в данных структурах сопоставимы с соответствующими величинами для графита.

Достоверность проведенных исследований определяется использованием хорошо апробированных квантово-химических приближений теория функционала плотности – обобщенное градиентное приближение с PBE параметризацией обменно-корреляционного функционала.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК, доложены на ряде конференций различного уровня.

Научная новизна диссертации заключается в получении представления о механизмах сорбции и диффузии лития в BC_3 , α -плоскости бора и на поверхности чистого и допированного одиночными атомами бора, галлия, германия Si (100).

Диссертационная работа, безусловно, имеет практическую значимость, заключающуюся в проведении фундаментальных исследований наноматериалов, которые находят применение в литий-ионных

аккумуляторах. Такие исследования могут послужить ориентиром для дальнейших экспериментальных разработок.

Однако к работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Почему не было проведено расчетов энергетических барьеров перехода в структурах на основе α -плоскости бора с большей концентрацией лития?
2. Почему при исследовании влияния концентрации лития на энергетическую стабильность интеркалированных соединений на основе BC_3 остановились на концентрации Li_2BC_3 , не продолжив изучение дальше?
3. В диссертации в кратком изложении содержания диссертации перепутаны описания первой и второй глав.
4. Общее утверждение о том, что бор и углерод сходны по свойствам (см. Введение) представляется ошибочным.
5. Выбор обозначения различных расположений Li на поверхности и приповерхностном слое Si(100) (L, T3, T4, Ps, B2, Pa, UD, UN, UN2, UB2, U, UPs, HB, TD) требует пояснения или ссылки на работу из которой он был заимствован и в которой такое пояснение присутствует.
6. В работе используется неверное наименование энергий определяющих стабильность различных поверхностных комплексов. На самом деле рассчитаны не "энергии связи атома допанта", а энергии переноса атома допанта из кристаллической решетки построенной из атомов допанта на поверхность Si(001). Вследствие этого искажается физический смысл понятия энергия связи атома. В дополнение к приведенным данным следовало бы привести расчетные энергии связи атомов допанта в кристаллических решетках построенных из атомов допанта.
7. Данные в таблицах 1 и 2 (текст Диссертации) противоречивы: разница барьеров UN-UB2 в двух направлениях составляет 0.07 eV, а разница энергий связи Li в позициях UN и UB2 составляет 0.001 eV.
8. Почему в таблице 6 отсутствуют данные о структуре с атомом Li в положения U.
9. Данные в таблицах 6 и 7 (текст Диссертации) противоречивы: разница барьеров переходов B2-T3 для Ga и Ge в двух направлениях составляет

0.54 эВ, а разница энергий связи в позициях В2 и Т3 составляет 0.21 эВ. Прямой и обратный барьеры перехода Ps-B2 должны отличаться на 0.52 эВ (табл. 6), а не на 0.4 эВ (табл. 7).

Сделанные замечания, в основном, носят рекомендательный, дискуссионный и технический характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне, все полученные результаты являются новыми и оригинальными. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Уровень изложения диссертации, совокупность представленных оригинальных результатов и сформулированных выводов удовлетворяют требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник
лаборатории молекулярной спектроскопии
ФГБУН Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
доктор хим. наук

(660036, г. Красноярск, Академгородок, 50,
стр. 24, тел: 9232770022, e-mail: v.nasluzov@yandex.ru)

 В.А. Наслузов

Подпись В.А. Наслузова

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.



 Е.А. Шор

СПИСОК
опубликованных научных и учебно-методических работ
Владимира Алексеевича Наслузова
за последние 5 лет

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1	Small gold species supported on alumina. A computational study of α -Al ₂ O ₃ (0001) and γ -Al ₂ O ₃ (001) using an embedded-cluster approach	статья	Phys. Status Solidi B. - 2010. - V. 247, № 5. - P. 1023–1031.	Shulimovich T.V., Shor A.M., Bukhtiyarov V.I., Rösch N.
2	Small gold species at hydroxylated alumina surfaces. A computational study using embedded cluster models of α -Al ₂ O ₃ (0001)	статья	Chem. Phys. Lett. - 2010. - V. 494, № 4-6. - P. 243 - 248.	Shulimovich T.V., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Rösch N.
3	Моделирование гетерогенных катализаторов и каталитических процессов методом функционала плотности	статья	Кинетика и катализ.– 2010. –Т. 51. № 6. – С. 859-870.	Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Юданов И.В., Рёш Н.
4	Small silver clusters at paramagnetic defects of silica surfaces: A density functional embedded cluster study	статья	Surf. Sci. - 2010. - V. 604, № 19-20. - P. 1705 - 1712.	Shor A.M., Ivanova-Shor E.A., Laletina S.S., Rösch N.
5	Теоретическое изучение адсорбции небольших частиц золота на гидрокси-лированной поверхности оксида алюминия.	статья	Журнал СФУ, Химия - 2011. - V. 4, № 3. - P. 256–267.	Риваненков В.В., Лалетина С.С., Шулимович Т.В., Шор А.М., Шор Е.А.

6	Vinylidene carbonylation at a manganese-iron complex: A density functional study of mechanism	статья	Journal of Organometallic Chemistry – 2011. – V. 696. № 22 – P. 3445–3453.	Ivanova Shor E.A., Shor A.M., Antonova A.B., Rösch N.
7	Cationic zinc species in ZSM-5 zeolites: structure and stability from embedded cluster modeling	статья	Soft Mater. - 2012. - V. 10, № 1-3. - P. 216–234.	Aleksandrov H.A., Ivanova Shor E.A., Shor A.M., Vayssilov G.N., Rösch N.
8	Reverse hydrogen spillover on and hydrogenation of supported metal clusters: Insights from computational model studies	статья	Physical Chemistry Chemical Physics – 2012. – V. 14, № 17. – P. 5879-5890.	Vayssilov G.N., Petrova G.P., Shor E.A.I., Petkov P.S., Rösch N.
9	XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag ₃ AuS ₂	статья	Journal of Alloys and Compounds – 2014. – V. 617 № 25. – P. 314–321.	Mikhlin Y.L., Romanchenko A.S., Shor A.M., Pal'yanova G.A.
10	Interaction of silica-supported small silver clusters with molecular oxygen. A computational study	статья	Surface Science - 2014. - V. 630. - P. 265–272.	Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., Bukhtiyarov V.I., Rösch N.

Список верен:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН



«6» октября 2014

E. A. Shor

E. A. Шор