



УТВЕРЖДАЮ  
Директор  
Института катализа им. Г.К.Борескова  
академик

В.Н. Пармон

30 сентября 2014 г.

### Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Михалевой Натальи Сергеевны «Моделирование сорбции и диффузии лития в материалах на основе  $\alpha$ -плоскости бора,  $BC_3$  и кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Представленная диссертация посвящена квантово-химическому моделированию ионных проводников на основе слоистых гексагональных структур ( $BC_3$ , борной  $\alpha$ -плоскости), поверхности Si (100) с реконструкцией  $c(4 \times 2)$  (как чистой, так и допированной одиночными атомами бора, галлия, германия), теоретическому предсказанию структуры и энергетики их комплексов с литием. На основе проведенных квантово-химических расчетов проведена оценка возможности их дальнейшего применения в качестве материала анода в литий-ионных аккумуляторах. Расчеты проведены современной лицензионной программой VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (DFT), широко используемой в расчетах электронной структуры кристаллов.

Расчеты энергии связи для различных мест адсорбции Li на поверхности Si (100) показали, что энергетически наиболее выгодна адсорбция в каналах между димерами кремния. По мере увеличения концентрации лития его связь с поверхностью ослабевает. В работе предсказано, что энергетические барьеры при миграции лития по поверхности кремния составляют  $\sim 0.4$  эВ, в подповерхностном слое  $\sim 0.8$  эВ, а для миграции из поверхностного слоя в подповерхностный  $\sim 0.9$  эВ. Впервые показано, что энергетический барьер перехода лития с поверхности в объем по мере увеличения концентрации лития на поверхности уменьшается. При допировании поверхности кремния атомами B, Ga, Ge атомы допанта замещают атомы кремния. Допирование бором



приводит к значительному снижению энергетических барьеров миграции лития по поверхности, а галлий и германий эти барьеры увеличивает.

Впервые получена информация об структуре и энергии адсорбционных позиций, а также барьерах диффузии лития на поверхности  $BC_3$ . При адсорбции лития на изолированной  $\alpha$ -плоскости бора энергетически наиболее выгодно его 6-ти координированное положение с энергией связи 2.1 эВ. С увеличением концентрации лития его энергия связи уменьшается. Максимальная величина энергетических барьеров диффузии лития оказалась  $\sim 0.5$  эВ, что свидетельствует о возможности достаточно свободного перемещения атома лития по поверхности  $\alpha$ -плоскости бора.

Моделирование интеркалированных структур состава  $Li_xBC_3$  ( $Li\% \sim 23,3; 4,1; 2,1; 0,1$ ) показало, что все изученные соединения  $Li_xBC_3$  энергетически стабильны, а относительное изменение объема структур при интеркаляции является незначительным (0,27–5,79 %). Проведенные расчеты показали, что по мере образования интеркалятов в диапазоне концентраций лития 1,83–3,59 % осуществляется переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига. Все интеркалированные соединения  $Li_xBC_3$  обладают проводящими свойствами, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного  $BC_3$  в качестве ионного проводника. Из проведенных в диссертации расчетов следует, что энергетические барьеры миграции одиночного атома лития в  $BC_3$  ниже, чем в графите, и, следовательно, существует перспектива использования  $BC_3$  вместо графита.

Основное замечание по работе – излишняя лаконичность в изложении полученных результатов в главе 3, что привело к ее непропорционально малому объему по сравнению с главами 1 и 2. В этой главе следовало бы привести графическое изображение рассчитанных траекторий миграции лития, структуры переходных и промежуточных состояний вдоль траекторий. Не приведены в диссертации такие важные характеристики электронной структуры, как атомные конфигурации, парциальные плотности электронных состояний и их изменения при адсорбции и миграции лития. Эти данные не только облегчили бы чтение диссертации, но и позволили бы приведенные в таблицах цифры наполнить физико-химическим содержанием.

Приведенные замечания не снижают в целом очень благоприятного впечатления о работе Михалевой Н.С., которая является законченным, целостным научно-исследовательским трудом на актуальную тему. Полученные автором результаты достоверны, выводы достаточно обоснованы. Результаты работы содержат новые значимые научные данные и могут быть использованы в различных институтах РАН, в которых изучаются процессы на поверхности кремния, бора и  $BC_3$ . В частности, этот



такие институты, как ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, МТЦ СО РАН, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, ИК им. Г.К.Борескова СО РАН. МГУ им. М.В. Ломоносова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева. Основные результаты диссертации опубликованы в известных научных журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа отвечает критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Михалева Наталья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Михалевой Н.С. обсуждалась на семинаре лаборатории квантовой химии ИК СО РАН 24.09.2013 г. и была единодушно одобрена и рекомендована к защите.

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
квантовой химии ИК СО РАН  
д.ф.-м.н.



В.М.Тапилин

Заведующий лабораторией  
квантовой химии ИК СО РАН  
д.х.н.



И.Л.Зильберберг



**Избранные публикации сотрудников лаборатории квантовой химии ИК СО РАН**

1. Trushin E., Zilberberg, I., Anion-radical oxygen centers in small (AgO)<sub>n</sub> clusters: Density functional theory predictions  
*Chem. Phys. Lett.* 2013, 560, 37–41.
2. Stukalov D. V.; Zilberberg I. L.; Zakharov V. A. Surface Species of Titanium(IV) and Titanium(III) in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Periodic Density Functional Theory Study  
*Macromolecules* **2009**, 42, 8165-8171.
3. Трушин Е. В., Зильберберг И. Л., Булгаков А. В. Структура и устойчивость малых кластеров оксида цинка  
*Физика твердого тела* **2012**, 54, 806–812.
4. Tapilin, V. M.; Cholach, A. R.; Bulgakov, N. N. Electronic structures of mixed ionic-electronic conductors SrCoO<sub>x</sub>.  
*JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* **2010**, 71(11) 1581-1586
5. Avdeev V. I., Tapilin V. M. Electronic structure and stability of peroxide divanadate species V(O-O) on the TiO<sub>2</sub>(001) surface reconstructed.  
*J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14941-14945.
6. Avdeev, V. I.; Tapilin, V. M. Water Effect on the Electronic Structure of Active Sites of Supported Vanadium Oxide Catalyst VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(001).  
*J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (8), 3609-3613.
7. Лапина О.Б., Хабибулин Д.Ф., Шубин А.А. Современные возможности ЯМР спектроскопии твердого тела квадрупольных ядер.  
*Журнал структурной химии* 31 (2010) 33-51.
8. Yudanov I. V., Genest A., Schauermaun S., Freund H. J., Rösch N. Size Dependence of the Adsorption Energy of CO on Metal Nanoparticles: A DFT Search for the Minimum Value.  
*Nano Lett.* **2012**, 12, 2134-2139.
9. Zhdanov V.P., Kasemo B.  
On the Feasibility of Strain-Induced Formation of Hollows during Hydriding or Oxidation of Metal Nanoparticles  
*Nano Lett.* **2009**, 5, 2172-2176
10. Schwind M., Zhdanov V.P., Zoric I., Kasemo B.  
LSPR Study of the Kinetics of the Liquid-Solid Phase Transition in Sn Nanoparticles  
*Nano Lett.* **2010**, 10, 931-936



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИК СО РАН  
ДОЦЕНТ ВЕДЯГИН А.А.