

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе Гринева Ильи Викторовича «ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ПЛОСКИХ И ИСКРИВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

1. Актуальность темы исследования.

Природные и искусственные адсорбенты характеризуются порами с различной геометрией.

Известно мало методов надежного расчета адсорбции - это атомистическое моделирование, метод решеточного газа, и полуэмпирические подходы, основывающиеся на сравнительных расчетах с использованием уравнения состояния адсорбционного слоя. Кроме того, известно, что каждый из этих методов не лишен некоторых недостатков. В связи с этим, важно развитие классического метода функционала плотности (МФП), позволяющего проводить расчеты структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на твердых поверхностях. Этот метод позволяет находить профили локальной плотности, избыточную и абсолютную адсорбцию, а также теплоту адсорбции по заданному потенциалу межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое и одночастичному (адсорбционному) потенциалу подложки или стенки поры.

Актуальным является развитие и приложение классического МФП для систем с различной геометрией, чему и посвящена данная работа.

С практической точки зрения тема данной диссертации актуальна в связи с важной ролью адсорбционных явлений в ряде технологических процессов, в том числе в химической технологии, энергетике и электронике. Особо отметим направление, связанное с созданием накопителей (аккумуляторов) водорода.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Основные положения, выносимые на защиту, а также выводы и рекомендации, сделанные по главам, основаны на тщательном анализе литературных источников (физики конденсированного состояния, методы расчета адсорбционных характеристик, одночастичные потенциалы для адсорбентов, аккумуляторов водорода). Библиография включает значительную часть публикаций в указанных областях.

Построение диссертации позволяет отследить всю последовательность рассуждений автора. Тема исследования связана с вопросами, лежащими в нескольких областях знаний, таких как: физики конденсированного состояния - адсорбции, методов расчета, моделирования. Соискатель провел довольно тщательный отбор материалов, позволивший ему обосновать предлагаемые им новые решения на основе известных положений указанных выше отраслей науки.

Достоверность результатов обусловлена тем, что проведены сравнения полученных результатов с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов, а также с результатами компьютерного атомистического моделирования. Данные, иллюстрирующие эту часть работы, в диссертации представлены достаточно полно (с. 77; с. 104; с. 124).

Разработанный метод расчета адсорбции на основе МФП в случае сферической геометрии адсорбента апробирован на исследовании адсорбционных характеристик и структуры адсорбированных слоев таких наноструктур, как фуллерены, фуллериты, сферические нанопоры в веществе

и сферические наночастицы.

Следует отметить последовательность и обоснованность ряда принципиальных этапов в проведении сравнительных расчетов распределений локальной плотности и адсорбционных характеристик (абсолютной и избыточной адсорбции, гравиметрической плотности, теплоты адсорбции) для адсорбентов с плоской и сферической геометрией.

Выведены одночастичные адсорбционные потенциалы для адсорбентов с плоской, сферической и цилиндрической геометрией. Проведено сравнение этих потенциалов объемных адсорбентов между собой. Показано, что кривизна поверхности адсорбента влияет на величину адсорбционного потенциала. Так случаю наибольшей кривизны (сферическая частица) отвечает наименее «сильный» потенциал, т.е. потенциал с наименее глубокой потенциальной ямой. Противоположная картина наблюдается в случае внутренней поверхности полости (поры) различной геометрии, так как этот случай отвечает положительному влиянию кривизны на «силу» потенциала: наименьшая глубина потенциала соответствует щелевидной поре, а наибольшая – сферической поре в объемной фазе вещества.

Следует обратить внимание на предлагаемую физическую интерпретацию пиков на температурной и адсорбционной зависимостях изостерической теплоты адсорбции с учетом их взаимосвязи со степенью заполнения монослоев. Локальные пики на зависимости температурной изостерической теплоты адсорбции коррелируют со степенью заполнения монослоев.

Приведенные факты позволяют сделать вывод о достаточной степени обоснованности выводов и рекомендаций диссертации.

3. Достоверность основных теоретических положений работы следует из сравнением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими результатам других авторов, а также с результатами компьютерного

атомистического моделирования.

По порядку величины значения адсорбции водорода в углеродных адсорбентах согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Пики на графике изостерической теплоты адсорбции (рис. 26-31 в диссертации; рис. 5, 6 в автореферате) проверены сравнением трех различных методов интерполяции основной зависимости $P(T)$, для того чтобы исключить возможность «артефакта» применяемого математического приближения.

При небольших давлениях (до 10 Мпа) расчетные результаты для адсорбции на фуллеренах C_{60} хорошо согласуются с молекулярно-динамическими расчетами других авторов (рис. 73 в диссертации; рис. 15 в автореферате) и результатами прямых экспериментов.

Таким образом, можно сделать вывод, что все теоретические результаты, вынесенные на защиту, имеют высокую степень достоверности.

4. Научная новизна результатов, представленных в диссертации, заключается в том, что:

- рассчитаны изотермы адсорбции для молекулярных газов и паров (водород, метан и азот) на плоской поверхности и в щелевидной поре;
- разработан и апробирован метод расчета профилей плотности и изотерм адсорбции на внешней и внутренней поверхностях сферических адсорбентов, включая молекулы фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} ;
- на основе сравнительного анализа сделан вывод, что промышленные углеродные адсорбенты, адекватно моделируемые щелевидной порой, и молекулы фуллерена C_{60} обладают приблизительно одинаковой адсорбционной емкостью, т.е. массовой плотностью водорода (около 9 %) при температуре 77 К, отвечающей температуре кипения азота, и давлении

20 МПа. В щелевидной нанопоре массовая плотность составляет 9,4%, а на фуллерене C_{60} – 9,1%;

- с использованием изотерм адсорбции, найденных на основе метода функционала плотности, проведены расчеты дифференциальных теплот адсорбции газов и паров как для плоских, так и для сферических адсорбентов. Результаты расчетов величины адсорбции и изостерической теплоты адсорбции согласуются с имеющимися экспериментальными данными и независимыми расчетами в рамках МФП;
- обнаружена корреляция между пиками на температурной зависимости изостерической теплоты адсорбции и степенью заполнения монослоев в процессе адсорбции.

5. Значимость для практики результатов работы.

Практическая ценность работы состоит в том, что разработанные в диссертации методы расчета адсорбционных характеристик могут быть использованы для оптимизации ряда технологических процессов, в том числе рекуперационных безотходных методов использования растворителей в химической технологии. Результаты расчетов адсорбции водорода углеродными адсорбентами позволяют оценить перспективы решения одной из основных проблем водородной энергетики, связанной с возможностью создания безопасного адсорбционного аккумулятора (накопителя) водорода. Методы оценки адсорбции кислорода и азота, т.е. газов, входящих в состав воздуха, представляет интерес для технологий микро- и нанoeлектроники.

6. Апробация результатов и публикации.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 10 печатных работ, из них 6 статей в изданиях из перечня ВАК и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Содержание автореферата полностью отражает основные идеи, методы и результаты, полученные в диссертации.

Замечания по диссертационной работе.

1. В методе функционала плотности профиль плотности определялся из условия минимума большого потенциала, которое трансформируется в интегральное уравнение ((2.3) с. 44 в диссертации; (2) в автореферате). Однако само интегральное уравнение в явном виде и описание численного метода его решения отсутствуют в диссертации;
2. Не приведена оценка погрешности используемого метода функционала плотности от погрешности входных данных и численного метода его решения;
3. В диссертации указан предмет исследования как определение роли основных управляющих параметров (температуры, давления, параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия и др.), определяющих вид профилей локальной плотности и значения адсорбционных характеристик. Однако отсутствует определения значимости каждого из указанных факторов по степени влияния на профили локальной плотности и значения адсорбционных характеристик и соответствующее их ранжирование по чувствительности;
4. В третьей части работы представлены результаты вывода различных вариантов одночастичных потенциалов для адсорбентов с плоской, сферической и цилиндрической геометрией, включая сферическую частицу, сферическую полость, двумерные адсорбенты с плоской, сферической и цилиндрической геометрией. Также приведены методы и результаты расчета изотерм адсорбции молекулярных газов и паров на плоской поверхности, в щелевидной поре, а также на адсорбентах со сферической геометрией. При этом использование термина «криволинейной геометрией» не является общепринятым для описания трех канонических форм: плоской, сферической и цилиндрической;
5. В автореферате (с. 5) указано, что достоверность результатов «обеспечивается

публикаций результатов исследований в рецензируемых журналах, в том числе ведущих российских научных журналах». На наш взгляд достоверность и апробация результатов исследований связанные, но не тождественные понятия;

6. Редакционные замечания - в автореферате отсутствует рис. 3.

Заключение.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы в целом.


По объему проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация является законченной работой. Актуальность рассмотренных задач, новизна и важность представленных результатов позволяют считать, что предлагаемая диссертационная работа соответствует требованиям и критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а ее автор, Гринев Илья Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Заведующий кафедрой

Тверского государственного технического университета

доктор физ.-мат. наук, профессор

03.12.2014



А.Л. Калабин

Калабин Александр Леонидович

170024 г. Тверь пр. Ленина д.25, ТвГТУ, корп. ХТ, ауд. 303

kalabin@tstu.tver.ru

Подпись

УДОСТОВЕРЯЮ

Учёный секретарь Совета
Тверского государственного
технического университета