

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу СКОРЮНОВА Романа Валерьевича «ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО ДВИЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Объектами исследования обсуждаемой диссертации являются так называемые комплексные гидриды, ионные соединения, содержащие анионы  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{NH}_2]^-$  и  $[\text{BH}_4]^-$  (аланаты, амиды и борогидриды). Эти соединения отличаются как высокой объемной плотностью водорода, так и высоким содержанием водорода по массе, вследствие чего они перспективны в качестве материалов для хранения водорода. Кроме того, некоторые комплексные гидриды (например, клозо-бораты лития и натрия,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ) в высокотемпературных неупорядоченных фазах обладают высокой ионной проводимостью, что открывает перспективы их использования в качестве твердых. В связи с указанными особенностями комплексных гидридов крайне важно понимать природу и механизмы реориентационного движения групп  $(\text{BH}_4)$ , а тем более трансляционной диффузии катионов или комплексных анионов, контролирующей кинетику дегидрирования и повторного гидрирования, а также параметры ионного переноса. Поэтому тема рассматриваемой работы является, несомненно, актуальной.

Следует отметить взвешенную структуру диссертационной работы, содержащей 20 - страничный обзор литературных данных и главу ( $\approx 20$  страниц), посвященную методике измерений и технике обработки экспериментальных результатов; остальная часть 150 – страничного текста (3 главы за исключением введения и списка литературы) отдана изложению и обсуждению оригинальных результатов. Приятно отметить, что диссертация написана грамотным русским языком.

В качестве основного способа исследования термически активированного атомного движения в комплексных гидридах диссертантом выбран метод ядерного магнитного резонанса. Это очень правильное решение, поскольку ЯМР является информативным методом, хорошо защищенным от погрешностей, связанных с дефектами структуры и поверхностью. ЯМР позволяет получать информацию о параметрах атомного движения,

как из измерений температурного поведения ширины линии, так и скорости спин-решеточной релаксации, демонстрирующих особенности вблизи частот атомных перескоков. Исследование указанных эффектов на разных ядрах в большом диапазоне частот позволило автору получить величины средней энергии активации и ее дисперсии различных ориентационных и диффузионных процессов.

Новым результатом является обнаружение в клозо-боратах натрия и лития понижения температур фазовых переходов до близких к комнатной за счет замещения в комплексных анионах  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  атома бора атомом углерода. Практически важным является тот факт, что указанные структурные переходы сопровождаются сильным ростом частоты реориентаций комплексных анионов и значительным ускорением (в десятки и сотни раз) трансляционной диффузии катионов  $Li^+$  и  $Na^+$ , делающим эти соединения перспективными для использования в качестве электрохимических источников тока.

Оригинальным результатом диссертации следует считать установление в соединении  $NaBH_4$  влияния замещения комплексных анионов  $[BH_4]^-$  ионами хлора и йода на скорость ориентационных скачков групп  $BH_4$ , дающее информацию о механизмах указанных движений.

Важным и новым результатом является обнаружение в высокотемпературных фазах борогидридов  $KCa(BH_4)_3$  (*Pbn2<sub>1</sub>*),  $RbCa(BH_4)_3$  (*I4/mcm*) и  $CsCa(BH_4)_3$  (*Pm3m*) трансляционной диффузии комплексных анионов с частотами скачков, превышающими  $10^5$  с<sup>-1</sup>.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием физически обоснованных моделей и применением современных методов анализа, тщательным анализом экспериментальных погрешностей, высоким качеством исследуемых соединений, синтезированных в ведущих лабораториях Бельгии, США, Швейцарии и Японии, а также согласием выводов с результатами дифракционных исследований, проведенных учеными Франции и Норвегии.

Практическая значимость результатов работы обусловлена тем, что определенные параметры перескоков атомов водорода и ионной (как катионной, так и анионной) диффузии, а также установленные методы изменения свойств комплексных гидридов могут быть использованы при создании новых ионных проводников и перспективных материалов для хранения водорода.

Естественно, что при анализе диссертационной работы возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На рис. 3.6 (стр. 63 диссертации), представляющем структуру  $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ , кроме сфер, изображающих атомы, имеются эллипсоиды вращения. Что это такое ни в подписи рисунка, ни в тексте не сказано.
2. В диссертации указывается, что резкое увеличение ионной проводимости в соединениях клозо-боратов лития и натрия происходит в районе фазового перехода типа порядок-беспорядок из упорядоченной в высокотемпературную неупорядоченную фазу. Влияние разупорядочения на ионный перенос в работе не обсуждается, кроме того нет никакой информации о характере разупорядочения при высоких температурах, хотя возможно именно неупорядоченность приводит к огромному росту ионной проводимости.
3. При описании экспериментов на ядрах  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$  и  $^7\text{Li}$  (стр. 60, 67 и 88) следовало бы указать величины спинов и порядки величин квадрупольных взаимодействий указанных ядер.
4. Встречаются в работе и забавные предложения, например, на стр. 15 написано: «также отметим, что атомы водорода образуют правильный тетраэдр с атомом бора в центре, так как расположены по его вершинам».

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности, а также обоснованности содержания диссертации, которая является логически законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в рецензируемых изданиях, удовлетворяющих требованиям пп. 11-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а также апробированы на международных научных конференциях. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации и с достаточной полнотой их отражает.

В целом обсуждаемая диссертация является оригинальным и завершенным исследованием, успешно решающим задачу определения параметров атомного движения в комплексных гидридах и удовлетворяющим требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а его

автор, Скорюнов Р.В., несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Заведующий лабораторией магнитного резонанса отдела  
оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ  
физики и прикладной математики Института  
естественных наук и математики Уральского  
федерального университета имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина, доктор физ

нин Владимир Александрович

«26» апреля 2017 г.

Почтовый адрес: 620000, Екатеринбург, ул. Ленина, 51, УрФУ, ИЕНиМ, НИИ ФПМ

Тел.: +7(343)2616153

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Подпись

*Вазехина В. А.*

Заверяю

начальник отдела  
документационного обеспечения  
управления  
\_\_\_\_\_/ Вихренко Т.Е.

*С отзывами ознакомлен 27.04.2017*

### Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Важенин Владимир Александрович

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Должность: заведующий лабораторией магнитного резонанса НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета

Почтовый адрес: 620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51

Тел.: (343)2616153

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

### Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Парамагнитный резонанс иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами  $^{151}\text{Eu}^{2+}$ . / В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, А.В. Фокин, Г.С. Шакуров. ФТТ **58**, 12, 2406-2410 (2016)
2. Study of ferroelectric phase transition in  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  by paramagnetic resonance of  $\text{Gd}^{3+}$  centres. / V.A. Vazhenin, E.L. Romyantsev, M.Yu. Artyomov, A.P. Potapov. Phase Transitions, **89**, 6, 547-557 (2016).
3. Фоточувствительные ионы висмута в вольфрамате свинца / В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, М. Nikl // ФТТ. – 2013. – Vol. 55. – №4. – С. 736-739.
4. Парамагнитные дефекты в легированном марганцем вольфрамате свинца / Г.Р. Асатрян, М. Nikl, В.А. Важенин, А.П. Потапов // ФТТ. – 2013. – Vol. 55. – №1. – С. 102-107.
5. Парамагнитные центры меди в сегнетоэлектрическом германате свинца с галогенами / В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артемов, А.И. Вылков // ФТТ. – 2013. – Vol. 56. – №8. – С. 1559-1563.

Директор НИИ физики и прикладной математики ИЕНиМ УрФУ



А.Н. Бабушкин