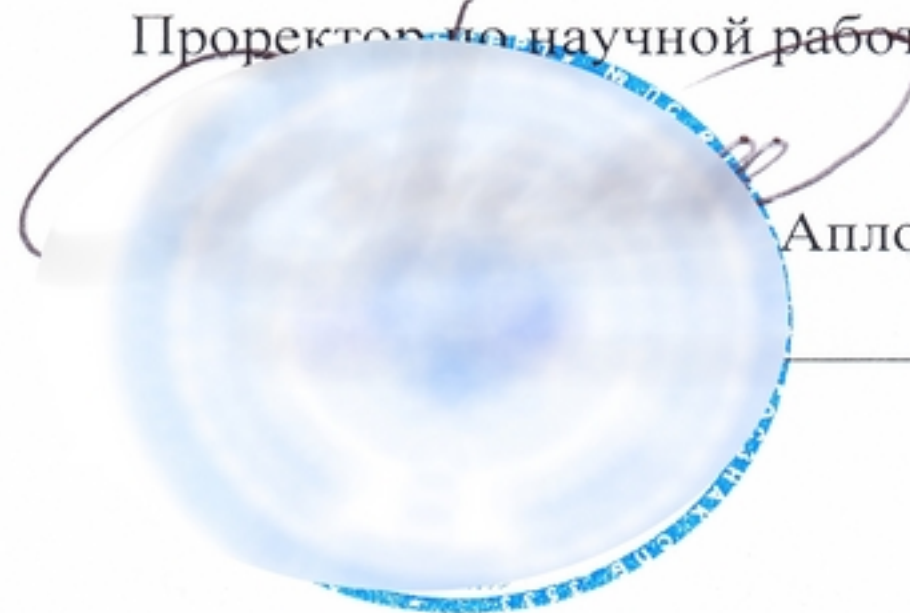


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе СПбГУ

Аплонов С.В.

2017



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию **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

Поиск альтернативных источников энергии является одной из наиболее актуальных задач последних десятилетий. Водород является весьма перспективным источником энергии, однако для эффективного развития водородной энергетики необходимо решить ряд задач, в том числе и проблему хранения водорода. Наиболее безопасным является его хранение в связанном состоянии. Однако к материалам для хранения водорода предъявляется ряд требований. В частности, они должны обладать высокой водородоёмкостью, низкой температурой выхода водорода, высокой кинетикой сорбции и др.

В последние годы в качестве перспективных материалов для хранения водорода большое внимание уделяется комплексным гидридам щелочных и щелочноземельных металлов, содержащим ионы $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$ и $[\text{BH}_4]^-$, поскольку такие соединения характеризуются как высокой объемной плотностью водорода, так и его высоким массовым содержанием. Кроме того, ряд комплексных гидридов обладает высокой ионной проводимостью.

В работе Р.В. Скорюнова основное внимание уделено исследованию борогидридов. Одной из причин, ограничивающих их практическое применение в качестве материалов для хранения водорода, является медленная кинетика сорбции водорода и/или высокая термодинамическая устойчивость, которая обуславливает высокую температуру десорбции водорода. Причина такой устойчивости лежит в достаточно сильной ковалентной связи водорода с атомами бора. Динамика водорода в комплексных гидридах имеет довольно сложный характер и включает собственные колебания атомов водорода внутри комплексного аниона, вращение анионов вокруг осей симметрии и их колебания относительно катионов, диффузию атомов и ионов. Реориентационное движение комплексных катионов вносит заметный вклад в баланс энергий, определяющих термодинамическую устойчивость гидридов. В этой связи исследование атомного движения в комплексных гидридах представляется чрезвычайно важным для понимания процессов сорбции водорода в данных соединениях. Кроме того реориентационная динамика комплексных анионов может быть одним из факторов, определяющих высокую трансляционную подвижность катионов, что важно для поиска новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Диссертационная работа Р.В. Скорюнова посвящена систематическому исследованию реориентационного и трансляционного движения атомов водорода, бора, лития, натрия в комплексных гидридах щелочных и щелочноземельных металлов, установлению закономерностей между изменениями параметров атомного движения и структурными особенностями, а также химическим составом исследуемых соединений. Принимая во внимание вышеизложенное, **актуальность** темы данной диссертационной работы не вызывает сомнений.

В качестве основного метода исследования атомного движения в работе использован ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Измерения времен релаксации ядерных спинов методом ЯМР в широком температурном диапазоне и на разных частотах позволили Р.В. Скорюнову получить информацию об атомном движении с существенно различными частотами перескоков и, соответственно, изучить различные типы атомного движения в исследуемых соединениях.

Диссертация Р.В. Скорюнова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (130 наименований). Работа изложена на 150 страницах, включая 6 таблиц и 53 рисунка.

Во **введении** обосновывается выбор темы диссертационного исследования, ее актуальность, определяются цель и задачи работы, показана ее новизна и практическая

ценность полученных результатов, приводятся сведения об апробации работы на научных конференциях различного уровня.

В **первой главе** приводится литературный обзор экспериментальных исследований комплексных гидридов. Особое внимание уделяется механизмам реориентационного движения комплексных анионов и диффузии катионов, описывается влияние химической модификации ионов в комплексных гидридах на динамические свойства водорода и механизмы диффузии катионов. Обсуждается современное состояние научных исследований в данной области.

Во **второй главе** обсуждается связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах, с микроскопическими характеристиками атомного движения, обсуждаются основные модели, используемые для интерпретации результатов измерений времен спин-решеточной релаксации, приводится описание всех исследованных образцов. Также кратко описываются основные методики ЯМР, применявшиеся в работе, и приводятся наиболее важные характеристики используемого оборудования и параметры эксперимента.

В **третьей главе** диссертации Р.В. Скорюнова приводятся результаты оригинальных исследований методом ЯМР атомного движения в соединениях $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{I}^-$), $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ и $A\text{Ca}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Параграф 3.1 посвящен исследованию влияния частичного замещения ионов $[\text{BH}_4]^-$ в NaBH_4 ионами Cl^- и I^- на реориентационное движение групп BH_4 . Проведен совместный анализ температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{11}B , а также протонных спектров ЯМР. Показано, что в исследуемых борогидридах параметры реориентационного движения групп BH_4 очень чувствительны к структуре их ближайшего окружения.

В параграфе 3.2 изложены результаты исследования атомного движения в гибридном гидриде $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, соединении, сочетающем органический лиганд имидазолата и неорганический анион борогидрида в одной структуре. Из температурных зависимостей скоростей релаксации протонов на разных частотах определены параметры реориентационного движения групп BH_4 , а из сопоставления данных ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li и ^{11}B сделан вывод об отсутствии признаков трансляционного движения ионов Li^+ на частотной шкале ЯМР.

В параграфе 3.3 приведены результаты ЯМР исследований новых биметаллических борогидридов $A\text{Ca}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Проведено сравнение

результатов выполненных ЯМР исследований с данными по квазиупругому рассеянию нейтронов.

Основные результаты атомного движения в соединениях на основе клозоборатов щелочных металлов приведены в **четвертой главе**. Автором обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в ряде исследуемых соединений сопровождаются резким увеличением на несколько порядков частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ . Показано, что замещение одного атома бора на атом углерода в комплексных анионах типа $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ приводит к понижению точек фазовых переходов порядок-беспорядок до температур близких к комнатной, что делает данные соединения перспективными в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.

В **пятой главе** диссертации приведены результаты экспериментального исследования атомного движения в комплексном гидриде $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, где обнаружена высокая ионная проводимость лития уже при комнатной температуре. Из анализа температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации и спектральных характеристик ядер ^1H и ^7Li оценена подвижность ионов Li^+ и групп NH_2 в широком температурном диапазоне. На основе полученных экспериментальных данных автором сделано предположение о том, что при достаточно высоких температурах группы NH_2 также участвуют в трансляционном движении.

Переходя к оценке диссертационной работы Р.В. Скорюнова в целом, можно отметить следующие достоинства и недостатки. Автором выполнено большое цельное исследование атомного движения в соединениях, перспективных для практического применения. Набор использованных современных экспериментальных методов свидетельствует о высокой квалификации автора. Особо следует отметить широкий спектр исследуемых объектов. В работе исследовано как влияние различных катионов, так и эффектов частичного замещения ионов на реориентационную подвижность комплексных анионов типа $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, входящих в состав соединений с разным структурным типом. Автором получен большой объем **новых результатов**. Наиболее интересными представляются следующие:

1) обнаружено, что частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в NaBH_4 на Cl^- или I^- приводит к замедлению или ускорению реориентаций групп BH_4 , соответственно, что коррелирует с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов;

2) результаты исследования новых биметаллических борогидридов $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$) показали, что структурные переходы этих соединений в высокотемпературные кристаллические фазы сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп BH_4 ;

3) в комплексном гидриде $Li_3(NH_2)_2I$ высокая подвижность ионов лития не связана с реориентационным движением групп NH_2 .

Высокий экспериментальный уровень выполнения работы, а также использование надежного спектрометра ядерного магнитного резонанса, хорошо аттестованных образцов и апробированных методов измерений и обработки экспериментальных данных обеспечивают **достоверность** полученных результатов. Дополнительным свидетельством достоверности может служить согласие ряда экспериментальных зависимостей с данными, полученными другими методами (например, величины энергии активации реориентационного движения, полученные из квазиупругого рассеяния нейтронов). **Практическая значимость** работы состоит в ориентированности результатов проведенных исследований на поиск материалов для безопасного хранения водорода и материалов с высокой ионной проводимостью. Полученные в работе результаты по атомному движению в исследуемых комплексных гидридах могут помочь в оптимизации свойств этих соединений, важных для вышеуказанных практических приложений.

К недостаткам рецензируемой работы можно отнести следующее:

1) Особенности в поведении температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации в ряде соединений автор связывает со структурными фазовыми переходами. В частности, замещение анионов $[BH_4]^-$ в $NaBH_4$ на Cl^- или I^- приводит к подавлению фазового перехода в низкотемпературную фазу с упорядоченными анионами $[BH_4]^-$, стр. 55. Однако в работе данное утверждение недостаточно развито, по сути, автор лишь констатирует наличие подобной корреляции.

2) В тексте диссертации на Рис. 3.4 приведены спектры ЯМР 1H в $Na(BH_4)_{0.5}I_{0.5}$ при разной температуре. Как видно из рисунка при низкой температуре линия ЯМР 1H есть суперпозиция широкой и узкой компонент, соответствующих протонам с разной подвижностью, причем одна линия сдвинута относительно другой. К сожалению, в работе не обсуждаются возможные причины такого сдвига. Кроме того при анализе температурной зависимости спектра ЯМР внимание уделялось только ширине суммарной линии. Однако анализ температурных зависимостей интегральных

интенсивностей компонент спектра мог бы дать дополнительную информацию, в том числе оценку распределения энергии активации реориентационного движения групп BH_4 .

3) В работе приводятся результаты измерения только спин-решеточной релаксации, однако данные по спин-спиновой релаксации также могут дать дополнительную информацию об изменении характера движения атомов.

4) Выводы о трансляционной подвижности групп BH_4 в $A\text{Ca}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), сделанные на основе анализа ширины линии ЯМР, было бы интересно подтвердить с помощью измерения коэффициента диффузии, а для более детального исследования в высокотемпературной области был бы полезен дополнительный эксперимент с использованием метода спинового захвата. Однако это замечание носит скорее рекомендательный характер и направлено на дальнейшее развитие данной работы.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной автором на высоком научном уровне. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, были обсуждены на научных конференциях различного уровня и профиля и опубликованы в 15 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых международных журналах, входящих в перечень ВАК. В тексте диссертации имеются ссылки на авторов и источники заимствованных материалов и результатов, а также на работы, написанные соискателем в соавторстве. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а сама диссертация полностью соответствует заявленной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Результаты работы Р.В. Скорюнова могут быть использованы в научных учреждениях, проводящих исследование комплексных гидридов металлов, материалов для хранения водорода и материалов с высокой ионной проводимостью, например, Институте физики твердого тела РАН, Московском государственном университете, Институте общей и неограниченной химии РАН, Физико-техническом институте РАН, Петербургском институте ядерной физики, Институте катализа СО РАН, Московском энергетическом институте, Институте проблем химической физики РАН и др.

Диссертационная работа Р.В. Скорюнова была обсуждена на семинаре кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ 21 марта 2017 г. и получила положительную оценку.

Диссертационная работа Р.В. Скорюнова представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, которое по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, которые установлены Положением о присуждении ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Скорюнов Роман Валерьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доцентом кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ, кандидатом физико-математических наук Шеляпиной Мариной Германовной.

Доцент кафедры
ядерно-физических методов исследования СПбГУ,
кандидат физико-математических наук

Тел: (812) 428-44-69

e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Шеляпина Марина Германовна

Ученый секретарь Ученого совета
физического факультета СПбГУ

Новожилова Татьяна Юрьевна

С отзывом ознакомлен 12.04.2017

(Скорюнов Р.В.)

Сведения о ведущей организации

по кандидатской диссертации Р.В. Скорюнова «Исследование атомного движения в комплексных гидридах щелочных и щелочноземельных металлов методом ядерного магнитного резонанса», по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский университет или СПбГУ
Ведомственная принадлежность	Правительство Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7/9
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	www.spbu.ru
Телефон	+7 (812) 328-97-01
Адрес электронной почты	spbu@spbu.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Zhukov, Y.M., Efimov, A.Y., Shelyapina, M.G., Petranovskii, V., Zhizhin, E.V., Burovikhina, A., Zvereva, I.A. Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites (2016) Microporous and Mesoporous Materials, 224, pp. 415-419</p> <p>2. Zhukov, Y.M., Kovalyov, A.N., Kultaeva, A.Y., Shelyapina, M.G., Petranovskii, V., A comparative analysis of the protonated and copper exchanged mordenites with SiO₂/Al₂O₃ molar ratio equal to 10 (2016) International Journal of Nanotechnology, 13, pp. 136-146.</p> <p>3. Skripov, A.V., Shelyapina, M.G. Nuclear Magnetic Resonance. In: Fritzsche, H, Huot J, Fruchart D, editors. Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials (2016), Springer International Publishing, pp. 337–376.</p> <p>4. Klyukin, K., Shelyapina, M.G., Fruchart, D. DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium (2015) Journal of</p>

Alloys and Compounds, 644, pp. 371-377.

5. Shelyapina, M.G., Vyvodtceva, A.V., Klyukin, K.A., Bavrina, O.O., Chernyshev, Y., Privalov, A.F., Fruchart, D. Hydrogen diffusion in metal-hydrogen systems via NMR and DFT (2015) International Journal of Hydrogen Energy, 40, pp. 17038-17050.

6. Chizhik, V.I., Chernyshev, Y.S., Donets, A.V., Frolov, V.V., Komolkin, A.V., Shelyapina, M.G. (2014) Magnetic Resonance and Its Applications. Springer International Publishing, 782 p.

7. Vyvodtceva, A.V., Shelyapina, M.G., Privalov, A.F., Chernyshev, Y.S., Fruchart, D. ^1H NMR study of hydrogen self-diffusion in ternary Ti-V-Cr alloys (2014) Journal of Alloys and Compounds, 614, pp. 364-367.

8. Chizhik, V.I., Rykov, I.A., Shelyapina, M.G., Fruchart, D. Proton relaxation and hydrogen mobility in Ti-V-Cr alloys: Improved exchange model (2014) International Journal of Hydrogen Energy, 39 (30), pp. 17416-17421.

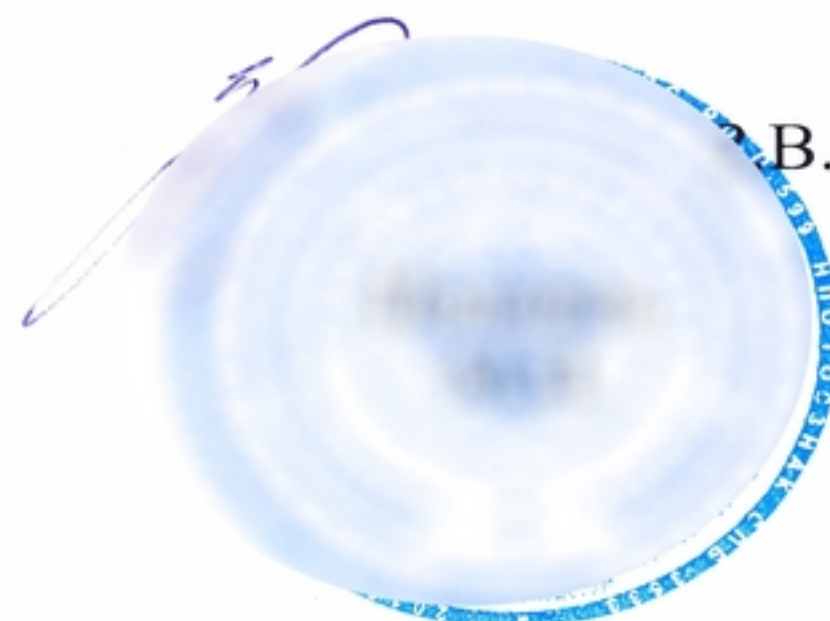
9. Skryabina, N., Fruchart, D., Shelyapina, M.G., Dolukhanyan, S., Aleksanyan, A. Phase transformations in Ti-V hydrides (2013) Journal of Alloys and Compounds, 580 (SUPPL1), pp. S94-S97.

10. Klyukin, K., Shelyapina, M.G., Fruchart, D. Hydrogen induced phase transition in magnesium: An Ab initio study (2013) Journal of Alloys and Compounds, 580 (SUPPL1), pp. S10-S12.

11. Shelyapina, M.G., Pinyugzhanin, V.M., Skryabina, N.E., Hauback, B.C. Electronic structure and stability of complex hydrides Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) (2013) Physics of the Solid State, 55 (1), pp. 12-20.

12. Kurenkova, E., Vyvodtseva, A., Shelyapina, M.G., Chizhik, V.I., Ievlev, A.V., Skryabina, N.E., Aleksanyan, A.G., Fruchart, D. ^1H NMR study of hydrogen site occupancy in hydrides of disordered Ti-V and Ti-V-Cr alloys (2013) Solid State Phenomena, 194, pp. 254-257.

Верно
Директор Центра экспертиз



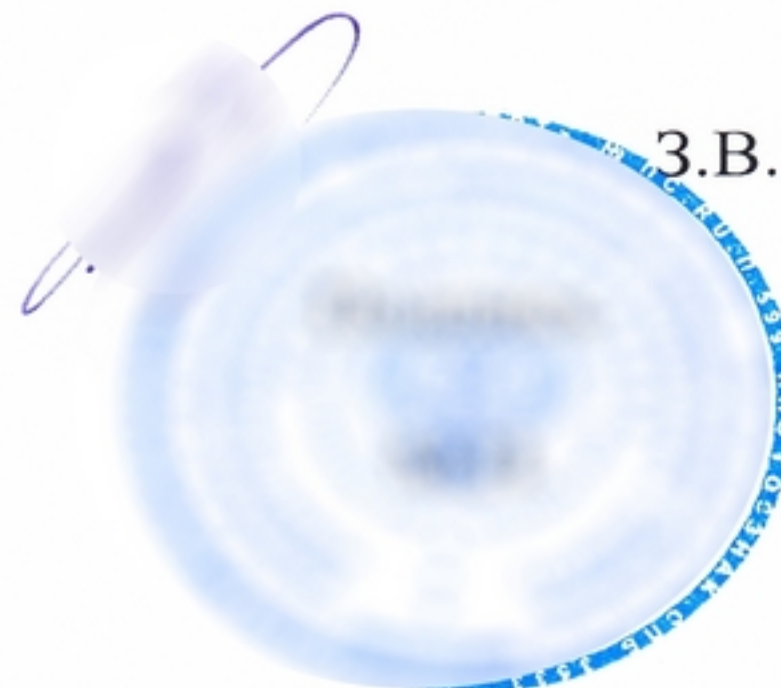
В. МЫСКОВА

Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации

Фамилия, имя, отчество	Аплонов Сергей Витальевич
Ученая степень и отрасль науки, научные специальности, по которым им защищена диссертация	Доктор геолого-минералогических наук 01.04.12 – геофизика Геолого-минералогические науки
Наименование организации, являющееся основным местом работы, должность	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Правительства Российской Федерации. Проректор по научной работе. Профессор кафедры геофизики.

Верно

Директор Центра экспертиз



З.В. Мыскова

Мыс