

Отзыв на автореферат диссертационной работы  
**Солоницина Алексея Викторовича** «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Создание материалов, пригодных для использования в качестве контейнеров водорода в энергетических устройствах, а также в качестве твердых электролитов в химических источниках тока обуславливает интерес к изучению динамики анионов и катионов в борогидридах металлов. Для целенаправленного улучшения технологических свойств борогидридов металлов как резервуаров водорода необходима информация о влиянии кристаллической структуры на микроскопическую динамику водорода, о связи стабильности борогидридов со степенью ионизации, размером катиона и координационной геометрией соединений. Значительный интерес представляет изучение способов получения неупорядоченных фаз борогидридов металлов, обладающих высокой ионной проводимостью. В этом контексте постановка работы, направленной на изучение структурно –динамических свойств борогидридов металлов с применением методов ЯМР, представляется весьма актуальной.

В автореферате четко сформулирована цель диссертационной работы и логически вытекающие конкретные задачи, которые решаются для ее достижения.

Получены обширные экспериментальные данные о подвижности различных ядер в борогидридах лития, магния и иттрия в широком температурном диапазоне. Обнаружено значительное увеличение подвижности ионов лития при переходе соединения  $\text{LiBH}_4$  в высокотемпературную гексагональную фазу, что связывается с размораживанием трансляционной диффузии ионов  $\text{Li}$ . Весьма убедительно выглядит трактовка обнаруженной сложной температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов в  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , которая связывает возрастание энергии активации движения с числом разрываемых при этом связей  $\text{Mg-H}$ . Значительная дисперсия энергии активации подвижности протонов обусловлена значительным разбросом расстояний  $\text{B-Mg}$  в разупорядоченной фазе  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

Важное место занимает в работе изучение влияния замещения анионов в борогидридах галоидами и амидами на динамику катионов. Показано, что увеличение концентрации йода в твердом растворе  $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  приводит к возрастанию энергии активации диффузии  $\text{Li}$  вследствие увеличения расстояния между его устойчивыми позициями. Как яркую особенность работы следует отметить соотнесение полученных динамических данных для ядер с пространственной структурой исследованных соединений и возможными механизмами молекулярных движений. Стимулом для дальнейшего развития исследований является эмпирически обнаруженная корреляция между энергией активации реориентации группы  $\text{BH}_4$  и температурой разложения в зависимости от радиуса катиона  $\text{M}$  в соединениях ряда  $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

Среди результатов исследования реориентационной подвижности анионов и диффузии катионов в структурах типа  $M_2V_{12}H_{12}$  со щелочными металлами обращает на себя внимание установленный факт положительной корреляции между частотой ориентационных движений анионов и радиусом катиона. Фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» в соединении  $Na_2V_{12}H_{12}$  влияют на частоту вращательного движения комплексных анионов и скорость трансляционной диффузии катионов. Важным наблюдением является то, что переход в неупорядоченную фазу способствует увеличению частоты реориентационных движений в борогидратах щелочных металлов с анионом  $V_{10}H_{10}$ .

Исследование механизма диффузии в твердых растворах со смешанными анионами  $Na_2(SV_9H_{10})(SV_{11}H_{12})$  показало, что вклад в диффузию дают два прыжковых процесса: быстрое локальное смещение внутри пар тетраэдрических междоузлий в решетке, сформированных крупными анионами, и относительно медленные прыжки через октаэдрические позиции. Есть веские основания рассматривать данные соединения как перспективные суперионные проводники, которые могут выполнять роль твердых электролитов электрохимических источниках тока.

Можно констатировать, что в диссертационной работе Солонина А.В. развито направление экспериментального исследования параметров движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов методами ЯМР, что составляет основной элемент научной новизны. Практическая значимость работы обусловлена ее направленностью на создание функциональных структур - перспективных проводников с ионным типом проводимости, необходимых для разработки новых типов топливных элементов. Практические результаты базируются на глубокой теоретической проработке тонких деталей физических механизмов, определяющих подвижность ионов.

По содержанию автореферата возникло два замечания.

1. Не обсуждается устойчивость результатов моделирования динамики протонов по отношению к предполагаемому виду распределения энергии активации (например, стр. 15). Другими словами, насколько сильно изменились бы результаты моделирования кинетики, если бы вместо гауссова распределения использовались, например, равномерное или экспоненциальное?
2. Использование жаргонных выражений, например «падение..., наблюдаемое при расчете этой моделью» (стр. 12), «присутствие ... подвижного процесса» (стр.15), «реориентации вокруг легкой оси» (стр. 15) и другие.

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую оценку работы. Диссертационная работа в целом представляет собой глубокое исследование, выполненное на высоком научно-методическом уровне, направленное на решение важной в практическом приложении задачи. Результаты полностью соответствуют поставленным целям и задачам. Результаты работы широко представлены научному сообществу в публикациях и докладах на

тематических конференциях. Высокая степень оригинальности работы подтверждается высоким рейтингом публикаций. Личный вклад автора в полученные результаты сомнения не вызывает.

Знакомство с авторефератом позволяет заключить, что представленная диссертационная работа «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Тематика диссертации полностью соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, а ее автор Солонинин Алексей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по этой специальности.

Зав. кафедрой общей физики,  
д.ф.-м.н., профессор

Максимычев Александр Витальевич

Московский физико-технический институт  
кафедра Общей физики,  
141700, Россия, г. Долгопрудный,  
Институтский переулок, д.9  
E-mail: maksimychev.av@mipt.ru  
Тел.: 8 495 408 89 66

ГУ),

ПОДПИСЬ РУКИ  
ВЕРЯЮ:  
ВЕДУЩАЯ КАНЦЕЛЯРИЕЙ  
МИНИСТРАТИВНОГО ОТДЕЛА

*Максимычев А.В.*

*С отзывом ознакомлен*

*19.05.2022г.*

*(Солонинин А.В.)*