

ОТЗЫВ

о диссертации Солонина 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

В диссертационной работе А.В. Солонина представлены результаты многолетних исследований методами магнитного резонанса (ЯМР) характеристик и особенностей атомного движения в комплексных борогидридах металлов.

Актуальность исследований комплексных борогидридов металлов обусловлена, в первую очередь, рассмотрением этих материалов как контейнеров для хранения водорода, они характеризуются высокими весовыми и объемными плотностями водорода. Для улучшения их свойств необходимо получить ценные сведения о динамике водорода на микроуровне и её связи с кристаллической структурой. Понимание связи между реориентационной динамикой групп BH_4 и структурой поможет объяснить стабильность борогидридов в зависимости от степени ионизации, координационной геометрии $\text{M} - \text{BH}_4$ и размера катиона. Таким образом, ожидается, что изучение динамики водорода в борогидридах внесет вклад в понимание термодинамической стабильности этих соединений.

В настоящее время интерес к борогидридам металлов возрос также из-за возможности их использования в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока, так как некоторые из них обладают высокой ионной проводимостью. Высокая ионная проводимость наблюдается выше температуры фазовых переходов, в высокотемпературных неупорядоченных фазах. Чтобы сделать эти материалы более востребованными для разработки устройств, работающих при температурах, близких к температуре окружающей среды, необходимы исследования по снижению температуры фазового перехода (желательно ниже комнатной температуры), т.е. требуется перевод комплексных борогидридов в структурно разупорядоченные фазы, ответственные за суперионную проводимость.

Исследование динамики анионов и катионов в борогидридах металлов может способствовать улучшению их свойств в качестве материалов для хранения водорода и в качестве твердых электролитов. Для выяснения механизмов движения атомов в борогидридах металлов необходима информация об атомных перескоках на микроуровне. Такая информация может быть получена с помощью методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР), которые выбраны в настоящей работе в качестве основных методов

исследования динамики атомов. Эти методы позволяют исследовать атомные перескоки в широком диапазоне частот (от 10^4 до 10^{12} с⁻¹). Кроме того, особенностью ЯМР при исследовании комплексных борогидридов металлов является то, что ядра нескольких атомов (водорода, лития, бора, натрия) могут служить локальными зондами различных атомных движений. Для интерпретации экспериментальных данных, полученных ЯМР методами, необходимы сведения о кристаллической структуре, фазовом состоянии, типе реориентаций анионов, ионной проводимости катионов. В настоящей работе ЯМР результаты рассматриваются совместно с данными, полученными другими экспериментальными методами: квазиупругое рассеяние нейтронов (КУРН), дифракция рентгеновских лучей и нейтронов, электрический импеданс.

Таким образом, все перечисленное выше определяет **актуальность исследований**, проведенных в диссертационной работе.

Структура диссертации.

Диссертационная работа А.В. Солонина состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка работ автора и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 310 страниц, включая 12 таблиц и 118 рисунков. Список цитируемой литературы включает 231 наименование на 28 страницах.

Во введении обоснована актуальность темы, представлены цели и задачи исследования, изложена новизна и практическая значимость работы, отмечен личный вклад автора. Описаны основные положения, выносимые на защиту, представлена структура диссертации.

В первой главе приводится список исследованных образцов, описаны кристаллические структуры, фазовые переходы, ионная проводимость катионов в борогидридах металлов. Дано описание спектрометра ядерного магнитного резонанса и методов измерения времен релаксации и регистрации спектров. Обсуждается связь параметров, измеряемых методом ЯМР, с характеристиками атомного движения в борогидридах металлов.

Во второй главе представлены результаты исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. Продемонстрировано диффузионное движение комплексного аниона и катиона в высокотемпературной фазе борогидрида лития. Исследована динамика анионов в борогидридах щелочноземельных металлов (Mg), находящихся в различных фазах, и в борогидриде иттрия.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния замещения анионов галоидами и амидами на фазовые переходы, на реориентационное движение анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследована динамика анионов в биметаллических борогидридах.

В четвертой главе приведены результаты исследования реориентации анионов и диффузии катионов в додекагидро-клозо-додекаборатах $M_2B_{12}H_{12}$ со щелочными металлами. Также обсуждается влияние замещения атома бора на атом углерода в анионе $B_{12}H_{12}$ монокарба-клозо-додекабората калия на динамику аниона и катиона.

В пятой главе представлены результаты исследования реориентационного движения анионов и диффузии катионов в декагидро-клозо-декаборатах $M_2B_{10}H_{10}$ со щелочным металлом ($M = Li, Na, Rb$), в твердых растворах со смешанными анионами $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ ($M = Li, Na$). Продемонстрирована стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами солей монокарба-клозо-боратов и повышение проводимости катионов в этих солях.

В каждой главе диссертации указаны работы, в которых опубликованы результаты исследования, и дано достаточно подробное заключение. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

Научная новизна.

В диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований параметров движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов с использованием методов ЯМР. В работе получены новые экспериментальные данные о реориентации анионов и диффузии катионов в комплексных борогидридах металлов и продемонстрировано влияние динамики комплексных анионов на ионную проводимость борогидридов металлов.

Научная и практическая значимость работы.

Обнаруженные в работе закономерности изменения параметров динамики атомов, их связь с кристаллической структурой, фазовыми переходами, влиянием замещения анионов и катионов в борогидридах металлов могут быть использованы при создании суперионных твердотельных электролитов в электрохимических источниках тока. Полученные в диссертации сведения о подвижности катионов и анионов, о фазовых переходах в комплексных борогидридах металлов используются в физических работах в ряде ведущих лабораторий.

Степень достоверности результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением экспериментальных исследований с использованием хорошо апробированных методов ЯМР по измерению параметров ядерной релаксации, на тщательно аттестованных образцах, часть полученных результатов подтверждены экспериментальными и теоретическими

результатами других авторов. Выводы диссертационной работы основаны на адекватном использовании полученных экспериментальных результатов и надежных теоретических моделей.

Публикации и апробация результатов.

Полученные в диссертационной работе основные результаты изложены в двадцати статьях в авторитетных международных и российских изданиях, включенных ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов. Эти статьи активно цитируются зарубежными и российскими исследователями.

Все статьи, собранные в диссертацию, представляют собой единый законченный цикл исследований. Материалы и выводы диссертационной работы обсуждались на многочисленных международных и российских конференциях, симпозиумах, совещаниях и семинарах.

результатами других авторов. Выводы диссертационной работы основаны на
Аннотация правильно и подробно отражает содержание диссертационной работы.

Оценивая диссертацию в целом, следует отметить, что она выполнена на высоком экспериментальном уровне. Результаты, полученные в ней, полезны и весьма интересны. Эти выводы хорошо аргументированы, весьма ясно изложены и являются важными для понимания физических свойств комплексных борогидридов металлов.

Все статьи, собранные в диссертацию, представляют собой единый
Замечания по диссертационной работе.

1) Основные результаты в диссертации получены путем измерений температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации и практически отсутствуют какие-либо сведения о скорости спин-спиновой релаксации изучаемых ядер. Такие сведения могли бы помочь выяснению вопроса с подвижностью какого фрагмента связана спиновая релаксация в данной температурной области.

2) В диссертации подведен итог большого объема систематических исследований диффузии катионов, реориентации анионов и фазовых переходов в комплексных борогидридах металлов, выполненных автором в течение многих лет. Было бы весьма полезным привести краткое рассмотрение достижений, полученных в последние годы в этой области другими исследователями. Я имею в виду результаты, связанные с исследованиями атомных движений в твердых телах методами ЯМР. Современные теоретические представления свидетельствуют о том, что существует непосредственная связь внутрикристаллической подвижности (атомных колебаний, диффузии, внутреннего вращения или реориентации) с фундаментальными вопросами физики конденсированного состояния. Наличие литературного обзора необходимо в работах такого масштаба и уровня.

Сделанные замечания не сказываются на **общей высокой оценке** диссертационной работы А.В. Солонина. Полученные результаты носят

переходов в комплексных борогидридах металлов, выполненных автором в течение многих лет. Было бы весьма полезным привести краткое рассмотрение достижений, полученных в последние годы в этой области

фундаментальный характер и сформулированные в работе выводы об особенностях и характеристиках атомных движений в комплексных борогидридах металлов стали важными частями существующих представлений о физических свойствах исследованных материалов. Одним из основным факторов, обеспечившим получение большого объема ценных сведений, было проведение ЯМР исследований на нескольких атомных ядрах. Можно утверждать, что диссертационная работа А.В. Солонинина-это **развитие направления** экспериментальных исследований комплексных борогидридов металлов методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na).

На основании изложенного выше считаю, что диссертационная работа Солонинина А.В. «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» удовлетворяет всем требованиям к диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным «Положением о присуждении ученых степеней» и утвержденным постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор Солонинин Алексей Викторович, несомненно, заслуживает, присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры физики
Казанского государственного
энергетического университета,
Доктор физ.-мат. наук, профессор

Матухин В.Л.

12-мая 2022 г.

Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Красносельская, д. 51.

Телефон: 89172755936

E-mail: matukhinvl@mail.ru

Подпись В.Л. Матухина заверяю

Профессор кафедры физики
Казанского государственного
энергетического университета,

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Матухин В.Л.

12-мая 2022 г.

Почтовый адрес:
С отъездом

Телефон: 8917

E-mail: matukh

420066, Республика Татарстан,
знакомил
ул. Красносельская, д. 51.

24.05.2022г.

5 (Солонинин А.В.)

Подпись В.Л. Матухина заверяю

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Матухин Вадим Леонидович.

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, профессор, специальность 01.04.07 -Физика конденсированного состояния.

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет».

Должность: профессор кафедры физики.

Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51.

Телефон: 89172755936

E-mail: matukhinvl@mail.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Применение методов радиоспектроскопии для исследования термоэлектриков со структурой халькопирита, Физика и техника полупроводников / В.Л. Матухин, А.Н. Гавриленко, Е.М. Шмидт, С.Б. Орлинский, С.Г. Севастьянов, С.О. Гарькавый, J. Navratil, P. Novak // Физика и техника полупроводников. – 2022.- Т.56, - С.28-30.
2. $^{63,65}\text{Cu}$ NMR and EPR Study of Doped Chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ Compounds / V.L. Matukhin, A.N. Gavrilenko, E.V. Schmidt, S.B. Orlinskii, I.G. Sevastianov, S.O. Garkavvy, J. Navratil, P Novak // Applied Magnetic Resonance.- 2021. -V.52.- P.1729-1737.
3. A $^{63,65}\text{Cu}$ NMR Study of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ Chalcopyrite Compounds / V.L. Matukhin, A.N. Gavrilenko, E.V. Schmidt, I.G. Sevastyanov, F.R. Sirazutdinov, J. Navratil, P. Novak // Journal of Applied Spectroscopy. – 2020. - V.87, №.5. - P.825-829.
4. NMR $^{63,65}\text{Cu}$ in a Local Field and Relaxation of Nuclear Spins in a CuFeS_2 Magnetic Semiconductor / S.O. Garkavvy, V.L. Matukhin, E.V. Schmidt, R.R. Khusnutdinov, G.V. Mozzhukhin // Applied Magnetic Resonance.- 2019. -V.53.- P.1729-1737.
5. $^{63,65}\text{Cu}$ NQR Spectra and Spin-Lattice Relaxation in thermoelectric CuAlO_2 / V.V. Ogloblichev, V.L. Matukhin, I.Ya. Arapova, C.V. Schmidt, R.R. Khusnutdinov // Applied Magnetic Resonance.- 2019. -V.50.- P.135-143.
6. Low-Temperature Studies of CuFe_2S_3 and CuFeS_2 by $^{63,65}\text{Cu}$ NMR in the Internal Magnetic Field / A.N. Gavrilenko, A.I. Pogoreltsev, V.L. Matukhin, B.V. Korzun, E.V. Schmidt, I.G. Sevastianov //Journal of Low Temperature Physics.- 2016.- V.185, №5-6.- P. 618-626.

Ученый секретарь Казанского
государственного
института

Закиева Р.Р.

...*Камбрахманова*...

Ученый секретарь Казанского
государственного