

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет»

С.В. Микушев

16 мая 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию **Солоницина Алексея Викторовича** «АТОМНОЕ ДВИЖЕНИЕ В КОМПЛЕКСНЫХ БОРОГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния»

Диссертация А.В. Солоницина посвящена исследованию ориентационной и трансляционной подвижности различных групп атомов в комплексных борогидридах металлов. Интерес к исследованию этого класса соединений связан с проблемами современной физики. С одной стороны, борогидриды щелочных металлов рассматриваются как материалы для эффективного и безопасного хранения водорода как энергоносителя. Однако высокая устойчивость борогидридов щелочных металлов по отношению к температурному разложению, а также медленная кинетика сорбции водорода существенно ограничивают их использование на практике. Изучение динамики водорода в борогидридах необходимо для понимания термодинамической стабильности этих соединений. С другой стороны, некоторые представители данного класса материалов обладают высокой ионной проводимостью, что позволяет их использовать в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока. Поскольку высокая ионная проводимость наблюдается выше температуры фазовых переходов (обычно много выше комнатной), в высокотемпературных неупорядоченных фазах, необходимы стратегии для снижения температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Одной из таких стратегий является синтез соединений со смешанными анионами *клого*-полиборатов из растворов, для которых ожидается увеличение подвижности катионов за счет взаимосвязи реориентационной подвижности аниона и диффузионной подвижности катиона. Таким образом, исследование динамики анионов и катионов в борогидридах металлов является *актуальным* и может способствовать улучшению их свойств, как в качестве материалов для хранения водорода, так и в качестве твердых электролитов. В этой связи *цель работы* является важной и *практически значимой*, поскольку она

направлена не на характеризацию материалов, а на создание физических основ технологий.

Целью автор выбрал определение механизмов движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов, изучение основных закономерностей, определяющих эти движения, и их связь со структурой и химическим составом, что потребовало глубокого систематического исследования с привлечением различных методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также дополнительных исследований методами рентгеновской дифракции, импедансной спектроскопии, квазиупругого рассеяния нейтронов.

Следует подчеркнуть, что экспериментальные исследования атомных прыжковых процессов проводились на разных ядрах и с применением различных ЯМР методов (спектроскопия и релаксация, причем релаксационные измерения проводились на разных резонансных частотах), что повышает обоснованность выводов работы. Кроме того, автором был сделан удачный выбор частотного диапазона, в котором проводились экспериментальные ЯМР исследования, что позволило корректно зафиксировать перегиб в температурных зависимостях скоростей спин-решеточной релаксации и, как следствие, с большей точностью определить динамические параметры исследуемых систем, что особенно важно при сосуществовании нескольких типов атомного движения.

Автор выдержал сильнейшую научную конкуренцию со стороны крупнейших исследовательских научных групп, работающих в области разработки и исследования материалов для хранения водорода и твердотельных ионных проводников. Оригинальность идей и подходов данной работы позволили автору достичь принципиально **новых результатов** и внести вклад в развитие, как Российской физической школы, так и мировой науки, что отражено в высокой цитируемости публикаций автора.

Среди достижений работы следует назвать расшифровку механизмов движения комплексных анионов в борогидридах металлов и их связь с диффузионным движением катионов, а также выявление роли реориентационного движения комплексных анионов в понижении температуры фазового перехода порядок-беспорядок в *клозо*-боратах щелочных металлов. Эти достижения обладают несомненной **новизной** как в отношении развития подходов к исследованию сложной динамики групп атомов в твердых телах с помощью метода ЯМР, так и с точки зрения достигнутых физических результатов.

Диссертация А.В. Солонина состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка работ автора, списка использованной литературы (231 наименование). Работа изложена на 310 страницах, содержит 118 рисунков и 12 таблиц. Объем и содержание диссертации указывает, что автор системно проработал заявленную тематику, обобщил и представил доказательный материал. Во **Введении** обосновывается выбор темы диссертационного исследования, определяется цель и задачи работы, сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту, авторское видение степени новизны, научной и практической значимости результатов, отмечен личный вклад соискателя, приводятся сведения об апробации работы на научных конференциях различного уровня, а также кратко изложена структура диссертации. **Первая глава** содержит список исследованных образцов борогидридов металлов, описаны их кристаллические структуры, наблюдаемые в этих системах фазовые

переходы, приведены данные об ионной проводимости. Также дано краткое описание используемого экспериментального оборудования, методов измерения времен релаксации и регистрации спектров. В заключение главы обсуждается связь измеряемых методом ЯМР параметров с характеристиками атомного движения в борогидридах металлов. Из анализа возможностей методов вытекают методические задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлены результаты исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. Показано, что в высокотемпературной фазе борогидрида лития помимо катиона в трансляционное движение вовлечены и комплексные анионы. Исследована динамика реориентационного движения групп BH_4 в различных фазах $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ и в борогидриде иттрия. Автором убедительно показано, что для исследуемых борогидридов реориентационное движение анионов носит сложный характер с различными характерными частотами перескоков и энергий активации. Ключевым фактором, определяющим динамику групп BH_4 , является их локальная координация атомами металла.

В **третьей главе** диссертации А.В. Солонина представлены результаты исследования влияния замещения анионов галоидами и амидами на фазовые переходы, реориентационное движение анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Полученные результаты свидетельствуют, что для гексагональных твердых растворов $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ с различными молярными отношениями помимо трансляционной диффузии ионов лития сосуществуют несколько типов реориентационных процессов с различными характерными частотами. Причем частоты перескоков Li чувствительны к содержанию йода. В соединении $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ обнаружено очень быстрое реориентационное движение групп BH_4 при низких температурах. Показано, что при высоких температурах происходит объединение двух типов движения: диффузии ионов лития и более медленного движения групп BH_4 . Возможность динамического взаимодействия между реориентациями BH_4 и диффузионными перескоками Li^+ обнаружена и в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, однако для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$, по мнению автора, однозначность подобного вывода затруднена из-за присутствия дополнительных фаз. Сосуществование двух реориентационных процессов было обнаружено и для серии биметаллических борогидридов $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Параметры движения, определенные из релаксационных измерений на протонах, совпадают с данными, полученными на ядрах ^{11}B . Автором подробно исследованы термически активированные процессы в $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ и $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, определены характерные частоты реориентаций групп BH_4 , диффузионного движения катионов Na^+ и Li^+ . Отмечено отсутствие признаков прямой взаимосвязи между диффузией Li^+ и реориентационным движением аниона в $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования закономерностей изменения параметров реориентации анионов и диффузии катионов в *клозо*-боратах щелочных металлов $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Обнаружено, что энергии активации реориентационного движения икосаэдрических анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ уменьшаются с увеличением радиуса катиона (и увеличения параметра решетки). Обнаружено, что фазовый переход первого рода из низкотемпературной моноклинной в высокотемпературную кубическую фазу $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ сопровождается увеличением на два порядка частоты реориентационного перескока и началом быстрой трансляционной диффузии ионов Na^+ . Для $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ параметры реориентаций группы $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ согласуются с общими тенденциями для кубических *клозо*-додекаборатов щелочных металлов, при этом даже при низких

температурах наблюдаются экстремально быстрые реориентации катионов $[\text{NH}_4]^+$, которые не «заморожены» вплоть до 6 К. Исследования системы $\text{K}_3\text{VB}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ с двумя комплексными анионами VB_4^- и $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, выполненные с привлечением методов рентгеновской дифракции и импедансной спектроскопии, свидетельствуют о высоком ориентационном беспорядке комплексных анионов в моноклинной фазе. В работе показана связь степени разупорядочения реориентационного движения анионов и структурных фазовых переходов в данной системе. Для $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$ охарактеризован фазовый переход порядок-беспорядок.

Пятая глава посвящена исследованию реориентационного движения анионов и диффузии катионов в декагидро-*клозо*-декаборатах $\text{M}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ с $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ в твердых растворах со смешанными анионами $\text{M}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ с $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$. Интерес к солям Li и Na на основе *клозо*-боратов обусловлен их суперионной проводимостью в высокотемпературных разупорядоченных фазах. В работе А.В. Солонина показана стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами солей монокарба-*клозо*-боратов и повышение проводимости катионов в этих солях.

В тексте **Заключения** сформулированы основные результаты систематического исследования диффузии катионов, реориентации анионов и фазовых переходов в борогидридах металлов. К основным выводам можно отнести экспериментальное доказательство сосуществования различных реориентационных перескоков комплексных анионов в исследуемых системах, а для ряда структур – скоррелированность реориентационного движения анионов и диффузионных перескоков катионов, а также связи реориентационного движения комплексных анионов с фазовым переходом порядок-беспорядок. Автором убедительно показаны возможности метода ЯМР для исследования сложных динамических процессов в комплексных борогидридах металлов.

Возникшие в ходе ознакомления с диссертацией замечания приведены ниже:

1. В работе слишком кратко описана структура исследуемых соединений. По сути, приведены лишь пространственные группы и параметры элементарных ячеек. Это затрудняет восприятие текста диссертации, поскольку, несмотря на то, что акцент сделан на исследовании динамических процессов, в работе обсуждается и их взаимосвязь со структурой. Кроме того, не приведены рентгенограммы исследуемых образцов, что не позволяет оценить их однофазность.
2. При анализе экспериментальных температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации используются многопиковые модели, однако на графиках приведены лишь суммарные кривые. Для удобства восприятия было бы полезно приводить разложение на отдельные компоненты.
3. В работе трансляционная подвижность оценивается из релаксационных измерений. Однако при исследовании процессов диффузии более прямым и информативным является метод ЯМР диффузометрии. Такие измерения позволили бы получить более полную информацию о движении катионов и обогатить работу.
4. Для ряда соединений при низких температурах наблюдается выполаживание зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов от обратной

температуры (см., например, Рис. 2.15). Такое поведение может быть связано с проявлением эффекта спиновой диффузии, что не обсуждается в работе.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общий высокий уровень диссертации. Представленные в ней результаты хорошо известны специалистам. Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались на международных и российских конференциях, опубликованы в авторитетных научных журналах. Научные положения и выводы являются убедительными и надежно обоснованными. Работа А.В. Солоницина – достойный вклад в развитие понимания динамических процессов в комплексных соединениях и представляет ценность как значимая составляющая научной базы технологий энергетики.

Не вызывает сомнения, что *результаты работы могут быть использованы* в научных и учебных организациях, проводящих научные изыскания в области разработки материалов для хранения водорода и твердотельных ионных проводников, например, в Институте физики металлов УрО РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Московском энергетическом институте, Институте проблем химической физики РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, НИЦ «Курчатовский институт» и др.

Автореферат полно отражает содержание диссертационной работы. Диссертация «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертациям. Ее автор, Солонинин Алексей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа заслушана и подробно обсуждена на научном семинаре кафедры ядерно-физических методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета 21 апреля 2022 и получила положительную оценку. Отзыв составлен доктором физико-математических наук, профессором Шеляпиной Мариной Германовной по результатам дискуссии, одобрен и утвержден на заседании кафедры 13 мая 2022 (протокол № 44/12/8-02-3 от 13.05.2022).

Доктор физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного
состояния, профессор кафедры ядерно-физических
методов исследования Санкт-Петербургского
государственного университета

Шеляпина Марина Германовна

Сведения о ведущей организации:
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
Телефон: +7 (812) 328-00-00
e-mail: spbu@spbu.ru

Личную подпись
М.Р. Шеляпина
заверяю
И.О. начальника отдела
И.И. Константинова

5

с отзывом ознакомлен 30.05.2022
(Болонин А.А.)



ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034
тел./факс 328-97-88
http://www.spbu.ru
ОКПО 02068516 ОГРН 1037800006089
ИНН/КПП 7801002274/780101001

ФГБУН «Институт физики
металлов имени М.Н.Михеева»
УрО РАН
Председателю диссертационного
совета 24.1.133.01 (Д 004.003.01)
Устинову В.В.

18.03.2022 № 01/Н-39-3155

на № _____ от _____

О согласии

Уважаемый Владимир Васильевич!

В ответ на Ваше обращение (исх. ИФМ от 15.03.2022 № 16341-46-6215-2) подтверждаю согласие Санкт-Петербургского государственного университета выступить ведущей организацией по диссертации Солонина Алексея Викторовича на тему: «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов», представленной к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, и направляю сведения о Санкт-Петербургском государственном университете как ведущей организации, а также сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации на данную диссертацию.

- Приложение: 1. Сведения о ведущей организации — на 3 л. в 1 экз.
2. Сведения о лице, утвердившем отзыв ведущей организации — на 1 л. в 1 экз.

Директор Центра экспертиз

А.В. Попов

Исполнитель:
Н.Ю. Климова,
Тел.: (812) 327-46-15

Сведения о ведущей организации

по докторской диссертации Солонина А.В. «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов», по специальности 1.3.8 – 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	<ol style="list-style-type: none"> 1. Крылова Е.А., Шеляпина М.Г., Мазур А.С., Баранов Д.А., Цыганенко А.А., Петрановский В.П. Локальная структура протонированных морденитов с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 15$ по данным многоядерного ЯМР, Журнал Структурной Химии, 2022, т.63, №6, DOI 10.26902/JSC_id93425 2. Shelyapina M.G., Silyukov O.I., Andronova E.A., Nefedov D.Y., Antonenko A.O., Missyul A., Kurnosenko S.A., Zvereva I.A. ^1H NMR study of the $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst with different hydration levels, Molecules, 2021, 26 (19), статья № 5943, DOI: 10.3390/molecules26195943, IF = 4.411 3. Ávila-Crisóstomo C.E., Pal U., Pérez-Rodríguez F., Shelyapina M.G., Shmyreva A.A. Local-field effect on the hybrid ferromagnetic-diamagnetic response of opals with Ni nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 514, статья № 167102, DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167102, IF = 3.046 4. Shelyapina M.G., Silyukov O.I., Lushpinskaia

- I.P., Kurnosenko S.A., Mazur A.S., Shenderovich I.G., Zvereva I.A. NMR Study of Intercalates and Grafted Organic Derivatives of H₂La₂Ti₃O₁₀, *Molecules*, 2020, 25 (22), DOI: 10.3390/molecules25225229, IF = 4.411
5. Shelyapina M.G., Yocupicio-Gaxiola R.I., Zhelezniak I.V., Chislov M.V., Antúnez-García J., Murrieta-Rico F.N., Galván D.H., Petranovskii V., Fuentes-Moyado S. Local structures of two-dimensional zeolites—mordenite and ZSM-5—probed by multinuclear NMR, *Molecules*, 2020, 25 (20), статья № 4678, DOI: 10.3390/molecules25204678, IF = 4.411
6. Shelyapina M.G., Lushpinskaya I.P., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Zvereva I.A. Identification of Intercalates and Grafted Organic Derivatives of H₂La₂Ti₃O₁₀ by Multinuclear NMR, *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, 90 (4), pp. 760-761., DOI: 10.1134/S1070363220040337, IF = 0.868
7. Shelyapina M.G., Dost A.V., Skryabina N.E., Privalov A.F., Vogel M., Fruchart D. Effect of Zr₇Ni₁₀ additive on hydrogen mobility in (TiCr_{1.8})_{1-x}V_x (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8): An ¹H NMR SFG study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (14), pp. 7929-7937. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.136, IF = 5.816
8. Mamadazizov S., Kupriyanova G., Shelyapina M., Mozahukhin G., Rameev B. N NQR Study of Tetrazole Derivatives for Potential Applications in Security, Detection of Counterfeit Drugs and Pharmaceuticals Progress in Electromagnetics Research Symposium, 2019, 2019-June, статья № 9017924, pp. 2183-2188, DOI: 10.1109/PIERS-Spring46901.2019.9017924, IF = 0.25
9. Grbović Novaković J., Novaković N., Kurko S., Milošević Govedarović S., Pantić T., Paskaš Mamula B., Batalović, K., Radaković, J., Rmuš, J., Shelyapina, M., Skryabina N., de Rango P., Fruchart D. Influence of Defects on the Stability and Hydrogen-Sorption Behavior of Mg-Based Hydrides, *ChemPhysChem*, 2019, 20 (10), pp. 1216-1247, DOI: 10.1002/cphc.201801125, IF = 3.102
10. Shelyapina M.G., Nefedov D.Y., Kostromin

- A.V., Silyukov O.I., Zvereva I.A. Proton mobility in Ruddlesden–Popper phase $H_2La_2Ti_3O_{10}$ studied by 1H NMR, *Ceramics International*, 2019, 45 (5), pp. 5788-5795, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.045, IF = 4.527
11. Shelyapina M.G., Skryabina N.E., Surova L.S., Dost A., Ievlev A.V., Privalov A.F., Fruchart D. Proton NMR study of hydrogen mobility in $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778, pp. 962-971, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.382, IF = 5.316
12. Shelyapina M., Zvereva I., Yafarova L., Bogdanov D., Sukharzhevskii S., Zhukov Y., Petranovskii V. Thermal analysis and EPR study of copper species in mordenites prepared by conventional and microwave-assisted methods *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134 (1), pp. 71-79, DOI: 10.1007/s10973-018-7016-2, IF = 4.626
13. Bavrina O.O., Shelyapina M.G., Klyukin K.A., Fruchart D. First-principle modeling of hydrogen site solubility and diffusion in disordered Ti–V–Cr alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (36), pp. 17338-17345, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.128, IF = 5.816
14. Krylova E.A., Shelyapina M.G., Nowak P., Harańczyk H., Chislov M., Zvereva I.A., Privalov A.F., Becher M., Vogel M., Petranovskii V. Mobility of water molecules in sodium- and copper-exchanged mordenites: Thermal analysis and 1H NMR study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 265, pp. 132-142, DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.010, IF = 5.455
15. Mamadazizov S., Shelyapina M.G., Kupriyanova G.S., Mozhukhin G.V. New assignment of ^{14}N NQR spectral lines for tetrazoles derivatives, *Chemical Physics*, 2018, 506, pp. 52-60, DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.03.030, IF = 2.348

Верно

Директор Центра экс

А.В. Попов

Приложение №2
к письму от 18.03.2022 № 01/1-39-3155

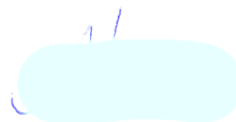
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации

Фамилия, имя, отчество	Микушев Сергей Владимирович
Ученая степень и отрасль науки, научные специальности, по которым им защищена диссертация	Кандидат физико-математических наук 01.04.07 – физика конденсированного состояния Физико-математические 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.

Верно

Директор Центра экспертиз

1/



А.В. Попов

