

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Солонина Алексея Викторовича на тему «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

В последние годы значительное внимание уделяется ресурсосберегающим и экологически чистым технологиям получения энергии, среди которых особое место занимает водородная энергетика, где одной из ключевых проблем является разработка компактных, надежных и недорогих систем хранения и транспортировки водорода. С другой стороны, создание нового поколения электрохимических источников тока предполагает переход от жидких электролитов к твердым электролитам, которые должны обладать высокой термодинамической устойчивостью и высокой ионной проводимостью (сравнимой с проводимостью жидких электролитов). В настоящее время интерес к борогидридам металлов возрос из-за возможности их использования в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока, так как некоторые из них обладают высокой ионной проводимостью. Ряд борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов рассматриваются как контейнеры для хранения водорода.

Диссертационная работа Солонина А.В. посвящена весьма сложной и интересной тематике: изучению на микроуровне динамики анионов и катионов в комплексных борогидридах металлов, ее взаимосвязи с кристаллической структурой и термодинамической стабильностью соединений. В качестве основного экспериментального метода использован ядерный магнитный резонанс, который характеризуется высокой чувствительностью к атомным перескокам на микроуровне. Автор диссертационной работы ставит перед собой следующие задачи:

1. Определить частоты реориентационных перескоков групп BH_4 и соответствующие энергии активации в борогидриде лития. Выяснить влияние фазового перехода на изменение параметров диффузии катиона и комплексного аниона в борогидриде лития. Исследовать и сравнить динамику водорода в борогидридах магния и в борогидриде иттрия в зависимости от кристаллической структуры и фазовых переходов.

2. Выяснить влияние частичного замещения аниона галоидами и амидами на подвижность анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследовать динамику анионов в биметаллических борогидридах.

3. Определить параметры реориентации анионов и диффузии катионов в борогидридах щелочных металлов с анионом $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

4. Исследовать реориентацию анионов и диффузию катионов в борогидридах с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Определить параметры движения анионов и катионов в борогидридах щелочных металлов со смешанными анионами $(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$.

Диссертационная работа Солонина А.В. по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени доктора физико-математических наук. Она состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора и списка цитируемой литературы (231 наименование). Работа изложена на 310 страницах печатного текста, содержит 12 таблиц и 118 рисунков.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Указаны новизна и практическая значимость исследования, отмечен личный вклад автора. Дано изложение основных положений, выносимых на защиту.

В первой главе приведена классификация исследованных образцов с указанием структурных параметров и температур фазовых переходов (при их наличии), представлены данные по ионной проводимости. Дано описание спектрометра ядерного магнитного резонанса и методов измерения времен спин-решеточной релаксации и регистрации спектров ЯМР. Обсуждена связь

параметров, определяемых при анализе спектров ЯМР, с характеристиками атомного движения в борогидридах металлов.

Вторая глава посвящена результатам исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. Из анализа температурной и частотной зависимостей данных по скорости спин-решеточной релаксации (ССРР) ^1H и ^{11}B установлено, что в низкотемпературной (орторомбической) фазе LiBH_4 сосуществуют два типа вращательного движения тетраэдров BH_4 , а в высокотемпературной фазе обнаружена высокая диффузионная подвижность лития и диффузия всего комплекса BH_4 . Исследование реориентационного движения в борогидридах магния с различными кристаллическими модификациями и борогидрида иттрия позволило определить сосуществование нескольких прыжковых процессов групп BH_4 с сильно различающимися энергиями активации. С учетом приблизительно линейной координации каждой группы BH_4 двумя атомами металла эти прыжковые процессы можно связать с реориентациями вокруг неэквивалентных осей. Обнаружено, что реориентационное движение в β -фазе $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ значительно быстрее, чем в других исследованных фазах борогидрида магния.

В третьей главе изучено влияние замещения анионов галогенидами и амидами на фазовые переходы, на реориентационное движение анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследована динамика анионов в биметаллических борогидридах.

Установлено, что частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидридах щелочных металлов анионами галогенов и амидов способствует подавлению фазовых переходов и изменению частоты реориентационного движения групп BH_4 и частоты диффузионных перескоков катионов в зависимости от размеров и концентрации замещающих анионов. Для соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ обнаружено, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы BH_4 происходят на одной частотной шкале. Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации BH_4 способствуют перескокам иона Li .

Четвертая глава посвящена исследованию реориентации анионов и диффузии катионов в додекагидро-*клозо*-додекаборатах $M_2B_{12}H_{12}$ со щелочными металлами. Установлено, что для кубических *клозо*-боратов щелочных металлов с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в *клозо*-борате $Na_2B_{12}H_{12}$ сопровождаются увеличением частоты реориентаций комплексных анионов и ускорением трансляционной диффузии катионов. Замещение одного атома бора атомом углерода в комплексных анионах $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ приводит к понижению температуры фазовых переходов порядок-беспорядок до значений, близких к комнатной температуре.

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 $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ ($M = Li, Na$).

Установлено, что для борогидридов щелочных металлов с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются при переходе из упорядоченной в разупорядоченную фазу. Установлено, что в твердых растворах со смешанными анионами $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ ($M = Li, Na$) фазовый переход порядок-беспорядок подавляется. В твердом растворе со смешанными анионами $Na_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ диффузия катионов описывается двумя прыжковыми процессами: быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междоузлий ГПУ решетки, сформированных большими анионами, и более медленным прыжковым процессом через октаэдрические позиции. Твердые растворы со смешанными анионами $(CB_9H_{10})^-$ и $(CB_{11}H_{12})^-$ в настоящее время рассматриваются как перспективные суперионные проводники для использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.

Все перечисленные выше результаты представленной диссертационной работы обладают несомненной **научной новизной**. В работе развито направление экспериментальных исследований параметров движения комплексных анионов и

катионов в борогидридах металлов с использованием метода ЯМР; 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.

Важность и актуальность работы Солонина А.В. подтверждается тем, что значительная часть работы выполнена в рамках проектов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, а также тем, что её результаты, представленные автором на международных и российских профильных конференциях, были высоко оценены научным сообществом.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе Солонина А.В. результатов подтверждается методически обоснованным использованием хорошо апробированного метода ЯМР, тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Результаты ЯМР анализируются совместно с данными, полученными методами квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН), дифракцией рентгеновских лучей и нейтронов, электрического импеданса.

Научная и практическая значимость работы

Установленные в работе закономерности изменения параметров динамики атомов, их связь со 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 лабораторий. Диссертационная работа Солонина А.В. может служить добротным методическим пособием при обучении студентов и аспирантов физических специальностей в части применения метода ЯМР к исследованию подвижности ионов в конденсированных средах.

Основное содержание работы отражено в 20 статьях в научных изданиях, рецензируемых в базах данных WoS и Scopus и включенных в Перечень ВАК. В результате проведённого анализа текста диссертации, публикаций и автореферата

Солонина А.В. можно заключить, что **поставленные автором цели и задачи выполнены**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Вопросы и замечания по диссертационной работе Солонина А.В.:

1. В работе обсуждается возможность использования комплексных борогидридов в качестве материалов для хранения водорода, однако не представлены способы улучшения свойств этих соединений для понижения температуры десорбции водорода. Например, для борогидрида лития температура десорбции может быть понижена внедрением в наноструктуры, добавлением каталитических добавок, но исследования методом ЯМР для такого типа соединений не проведены.

2. Стабилизация высокотемпературной фазы для борогидрида лития выполнена частичным замещением анионов $[\text{BH}_4]^-$ ионами галогена. Высокотемпературная разупорядоченная гексагональная фаза была стабилизирована вплоть до низких температур. Однако энергия активации для диффузии катиона в системах $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ с молярными отношениями 2:1, 1:1 и 1:2 выше, чем энергия активации для исходного соединения.

3. В таблицу 5.2 желательно было бы включить данные об энергиях активации для катионов щелочных металлов натрия и лития в соединениях с анионами $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, поскольку эти соединения являются компонентами борогидридов со смешанными анионами.

4. В диссертации отмечено, что соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$, содержат примеси, они перечислены, но не указано их количество.

5. С помощью какой программы (стандартная или homemade) проводили аппроксимацию скоростей релаксации при варьировании нескольких параметров?

Сделанные замечания не снижают оценку диссертационной работы Солонина А.В. По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Солонина Алексея Викторовича на тему «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов»

соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В заключение можно сказать, что рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, изложенным в «Положении о присуждении научных степеней», утверждённом Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.03.2013 г. №842, а её автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

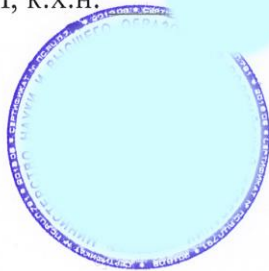
Доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

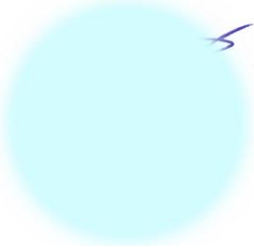

Денисова Татьяна Александровна

620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
e-mail: secretary@ihim.uran.ru
телефон: +7-343-3623529.
7 июня 2022 г.

Подпись Денисовой Т.А. заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

 Е.А. Богданова



С ответом ознакомлен
08.06.2022г.  (Соловьев А.В.)

Сведения об официальном оппоненте

Денисова Татьяна Александровна.

Ученая степень, звание: доктор химических наук, старший научный сотрудник, специальность 1.4.4. Физическая химия.

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Должность: главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского.

Почтовый адрес: 620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.

Телефон: +7-343-3623529.

e-mail: secretary@ihim.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Анимца И.Е., Тарасова Н.А., Денисова Т.А., Бакланова Я.В. Состояние протонов в гидратированных фторзамещенных браунмиллеритах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Т. 57. – С. 947–953.
2. Альмяшева О.В., Денисова Т.А. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения // *Журнал общей химии*. – 2017. – Т.87. – №1. – С.3–10.
3. Savina A.A., Morozov V.A., Buzlukov A.L., Arapova I.Yu., Stefanovich S.Yu., Baklanova Y.V., Denisova T.A. *et al.* New solid electrolyte $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity // *Chemistry of Materials* – 2017 – V. 29. P.8901-8913.
4. Zhukov V.P., Krasilnikov V.N., Zhuravlev N.A., Skachkov A.V., Denisova T.A., Shein I.R. Impurity centers and electronic band structure of lithium-doped cadmium oxide // *Ceramics International*. – 2018. – V.44. – P. 17313–17318.
5. Farlenkov A.S., Ananyev M.V., Zhuravlev N.A., Denisova T.A. Interaction of O_2 , H_2O and H_2 with proton-conducting oxides based on lanthanum scandates // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 26419–26427.
6. Medvedeva N.I., Buzlukov A.L., Skachkov A.V., Savina A.A., Morozov V.A., Baklanova Y.V., Animitsa I.E., Khaikina E.G., Denisova T.A., Solodovnikov S.F. Mechanism of sodium-Ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ from NMR experiment and *ab Initio* calculations // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – P. 4729–4738.
7. Kudashev S.V., Zhuravlev N.A., Shapovalov V.M., Denisova T.A., Valenkov A.M., Zheltobryukho V.F. X-ray structure and PMR spectra of polycapromamide modified by a polyfluorinated alcohol // *Fibre Chemistry*. – 2019. – V. 51. – No. 1. – P. 9–13.
8. Buzlukov A.L., Arapova I.Yu., Baklanova Ya.V., Medvedeva N.I., Denisova T.A., Savina A.A., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Bardet M. Coexistence of three types of

sodium motion in double molybdate $\text{NaSc}_9(\text{MoO}_4)_6$: the ^{23}Na and ^{45}Sc NMR data and ab-initio calculations results // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – P. 144-154.

9. Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Baklanova Y.V., Skachkov A.V., Savina A.A., Animitsa I.E., Denisova T.A., Khaikina E.G.. Sodium-ion diffusion in alluaudite $\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ // *Solid State Ionics*. – 2020. –V. 351. – Article 115328.

10. N.S. Saetova, Raskovalov A.A., Antonov B.D., Denisova T.A., Zhuravlev N.A. Structural features of $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses: experiment and molecular dynamics simulation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – V.545. – Article 120253.

11. Khodimchuk A.V., Zakharov D.M., Shevyrev N.A., Farlenkov A.S., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Ananyev M.V. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope exchange for yttria stabilised zirconia in dry and humid oxygen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 20023–20036.

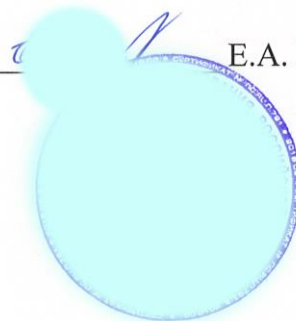
12. Zakharov D.M., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Belozarov A.S., Stroeva A.Yu., Vovkotrub E.G., Farlenkov A.S., Ananyev M.V. Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: a comprehensive study // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 394 – P. 67–82.

13. Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Suetin D.V., Serdtsev A.V., Baklanova Y.V., Solodovnikov S.F., Tyutyunnik A.P., Denisova T.A., Gulyaeva O.A. Revealing sodium-ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, (M = Mg, Zn, Cd) from ^{23}Na MAS NMR and ab initio studies // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – V. 293. – P. 121800.

14. Buzlukov A.L., Baklanova Ya.V., Arapova I.Yu., Savina A.A., Morozov V.A., Bardet M., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Denisova T.A., Medvedeva N.I. $\text{Na}_9\text{In}(\text{MoO}_4)_6$: synthesis, crystal structure and Na^+ ion diffusion» // *Ionics*. – 2021. – V. 27. – P. 4281–4293.

15. Бузлуков А.Л., Федоров Д.С., Сердцев А.В., Котова И.Ю., Тютюнник А.П., Корона Д.В., Бакланова Я.В., Оглобличев В.В., Кожевникова Н.М., Денисова Т.А., Медведева Н.И. Ионная подвижность в тройных молибдатах и вольфраматах натрия со структурой NASICON // *ЖЭТФ*. – 2022. – Т. 161. – №1. – С. 53–64.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н. _____
7 июня 2022 г.



Е.А. Богданова