

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Солонинина 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

Исследование микроскопических механизмов атомного транспорта в твердых телах является одной из важнейших фундаментальных задач в физике конденсированного состояния. Зависимости характеристик атомного движения от температуры, давления, концентрации и других термодинамических параметров позволяют извлечь важнейшую информацию об эволюции структуры и свойств материалов, необходимую для изучения их термической стабильности и механизмов структурообразования, а также для построения и верификации модельных теорий. С практической точки зрения, изучение атомной динамики в твердых телах необходимо для совершенствования электрохимических источников тока, разработки новых материалов для энергетики и т.п. На сегодняшний момент не существует надёжных прямых методов исследования атомного движения в материалах. Использование методов компьютерного моделирования для решения данной задачи часто оказывается является затруднительным в силу того, что характерные времена многих процессов в твёрдом теле (например, диффузии) намного превышают времена, доступные для моделирования. Поэтому особую роль играет разработка надежных методик, позволяющих извлекать характеристики атомного движения из косвенных экспериментальных данных. В этой связи, тематика диссертационной работы А.В. Солонинина, безусловно, является актуальной. Работа посвящена исследованию атомной динамики в борогидридах металлов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Диссертация А.В. Солонинина состоит из введения, 5 глав и заключения, содержит 310 страниц, 12 таблиц и 118 рисунков. Список литературы включает 231 источник.

Во **введении** обсуждается актуальность работы, формулируются цели и задачи исследования, перечисляются результаты и положения, выносимые автором на защиту, а также приводятся данные о структуре работы и апробации ее результатов. Уже на этом этапе прочтения диссертации видно, что объем проделанной работы очень велик, работа была представлена на серьезных конференциях российского и международного масштабов, а ее основные результаты опубликованы в престижных журналах,

индексируемых в Web of Science, таких как ACS Energy Letters, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Physical Chemistry C.

В **первой главе** диссертации приводится обзор литературных данных, существенных для постановки задачи и дальнейшей интерпретации полученных результатов. В частности, приводится список исследованных образцов и описывается их структура и основные свойства. Далее приводится достаточно подробное описание методических аспектов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и методов измерения времен релаксации и регистрации ЯМР-спектров. В частности, обсуждается связь измеряемых в эксперименте параметров с характеристиками атомного движения. Хочется отметить, что литературный обзор написан в хорошем стиле, достаточно последовательный и подробный, так что при некотором расширении и дополнении вполне может использоваться в качестве учебного пособия.

Во **второй главе** диссертационной работы А.В. Солонина описываются результаты исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. В частности, подробно исследованы реориентационное движение комплексных анионов BH_4 и диффузия лития и водорода как в низкотемпературной (орторомбической), так и в высокотемпературной (гексагональной) фазах соединения LiBH_4 . Важным результатом данного раздела явился вывод о диффузионном движении комплексного аниона и катиона в высокотемпературной фазе. Также были исследованы динамика анионов в борогидриде магния $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, находящегося в различных структурных состояниях: трех кристаллических (α , β , γ), и одной аморфной. Было показано, что все четыре фазы демонстрируют существенно различные характеристики реориентационного движения.

Третья глава посвящена систематическому исследованию подвижности анионов и диффузии катионов в борогидридах со смешанными ионами. Были рассмотрены гексагональные твердые растворы $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ при различных молярных соотношениях, соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$, а также серия биметаллических борогидридов $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Для всех изученных систем наблюдается сложная динамика реориентационных процессов, включающая как минимум два типа движения групп BH_4 с различными частотами. Обнаружено, что в целом наблюдается тенденция к увеличению характерных частот ориентационного движения при частичном замещении анионов $[\text{BH}_4]^-$.

В **четвертой главе** изложены результаты исследования процессов ориентации анионов и диффузии катионов в клозо-боратах $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Li}$) и клозо-полиборатах $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{K}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$ щелочных металлов. Одним из наиболее интересных результатов данной главы явились результаты исследования изменения

атомной динамики соединения $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при фазовом переходе из низкотемпературной моноклинной в высокотемпературную кубическую фазу. Было показано, что фазовый переход сопровождается увеличением на два порядка частоты реориентационного перескока, а также характеризуется возникновением быстрой трансляционной диффузией ионов Na^+ .

Пятая глава посвящена исследованию реориентации анионов и диффузии катионов в системах на основе клозо-боратов $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$). Особенностью данного исследования явилось совместное использование двух экспериментальных методик: ЯМР и квази-упругого рассеяния нейтронов, что позволило изучить параметры и механизмы реориентаций комплексных анионов в данных соединениях в широком температурном диапазоне. Было показано, что переходы из упорядоченной в разупорядоченную фазу в соединениях $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ сопровождаются увеличением частоты реориентационного перескока аниона примерно на два порядка величины. Также было обнаружено, что в твердом растворе со смешанными анионами $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ диффузионное движение ионов натрия может быть описано как быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междуузлий гексагональной плотноупакованной решетки, сформированных большими анионами, так и более медленным прыжковым процессом через октаэдрические позиции, ведущим к диффузии на большие расстояния.

В целом, анализ диссертации А.В. Солонина позволяет заключить, что полученные автором результаты и разработанные методы анализа формируют новое научное направление физики конденсированного состояния – исследование атомной динамики в комплексных гидридах металлов методом ядерного магнитного резонанса.

В процессе ознакомления с диссертационной работой А.В. Солонина возникли следующие вопросы и замечания.

1. В работе [Buchter F. et al. Phys. Rev. B 78, 094302 (2008)], на основе *ab initio* расчетов, был сделан вывод о том, что переход из низкотемпературной орторомбической в высокотемпературную гексагональную фазу сопровождается снижением высоты и уплощению потенциальных барьеров, разделяющих различные ориентационные состояния тетраэдров BH_4 , что фактически приводит к их ориентационному разупорядочению. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в диссертации, в частности, объясняет исчезновение «крыльев» в спектрах при высоких температурах (Рис. 2.6). Автору следовало бы привести обсуждение результатов данной работы в контексте анализа полученных экспериментальных данных.

2. В работе [Leberhard P. C. et al. Phys. Rev. Lett., 108, 095901 (2012)] методом неравновесной *ab initio* молекулярной динамики были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Li в высокотемпературной фазе системы LiBH₄. Полученные значения при $T = 535$ К составляют $D(T = 535 \text{ К}) = 5.82 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что по порядку величины согласуется с экспериментальными данными $D(T = 535 \text{ К}) = 2.28 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, полученными в работе [M. Matsuo et al, Appl. Phys. Lett. 91, 224103 (2007)]. С другой стороны, в результате анализа экспериментальных ЯМР данных, при $T = 500$ К, в диссертации получено на порядок меньшее значение $D(T = 500 \text{ К}) = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Как можно объяснить полученные различия?
3. Из текста диссертации непонятно каким образом производилась аттестация структуры аморфного борогидрида магния. Также не указано на основе каких экспериментальных данных детектировался переход аморфной фазы в гамма-фазу в ходе нагрева. Как следует интерпретировать фразу «При нагревании аморфная фаза переходит в пористую γ -фазу в интервале температур от 90 °С до 135 °С»? Имеется ли в виду интервал температур между температурой расстекловывания и температурой кристаллизации?
4. В диссертации исследуются соединения с достаточно сложными кристаллическими структурами характеристики которых используются при обсуждении и интерпретации результатов ЯМР-экспериментов. При этом в работе часто не хватает графической иллюстрации обсуждаемых кристаллических решеток и их структурных мотивов. Так, например, на стр. 82, при обсуждении различных форм многогранника MgH₆ в Mg(BH₄)₂ рассматриваются нетривиальные геометрические структуры, такие как плосконосый двуклиноид, расширенная треугольная призма и гиробифастигиум. При этом не приведена иллюстрация этих структур, что усложняет восприятие данного текста.

Указанные замечания не снижают общую ценность диссертации. Диссертационная работа «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» является законченной научной работой, удовлетворяющей требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Солонинин Алексей Викторович, заслуживает присуждения ему степени

доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
Заместитель директора по научной работе,
Заведующий лабораторией неупорядоченных систем
Института металлургии УрО РАН,
доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.07 –
«Физика конденсированного состояния»

 Рыльцев Роман Евгеньевич

Дата: «02» июня 2022 г.

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101, Институт металлургии УрО РАН
Рабочий телефон: 8 (343) 232-91-04, адрес электронной почты: ryltsev@gmail.com

Подпись Рыльцева Р.Е. заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

 Алексей Владимирович

С отзывом ознакомлен

08.06.2022г  (Соловьев А.В.)

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Рылтцев Роман Евгеньевич,

Ученая степень: доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН

Должность: заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией неупорядоченных систем

Почтовый адрес: 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,

Телефон: +79617676596

E-mail: ryltsev@gmail.com

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, V.N. Ryzhov, Superfragile glassy dynamics of onecomponent system with isotropic potential: competition of diffusion and frustration, Phys. Rev. Lett., 110, 025701 (2013).
2. T.V. Kulikova, V.A. Bykov, A.A. Belozerova, A.M. Murzakaev, R.E. Ryltsev, Crystallization kinetics of Al86Ni8Gd6 amorphous alloy, J. Non-Cryst. Sol., 378, 135 (2013).
3. R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin, B.A. Klumov, R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, Structural Features and the Microscopic Dynamics of the Three-Component Zr47Cu46Al7 System: Equilibrium Melt, Supercooled Melt, and Amorphous Alloy, JETP, 123, 265 (2016).
4. Roman Ryltsev, Vasilii Gaviko, Svetlana Estemirova, Evgenii Sterkhov, Lubov Cherepanova, Denis Yagodin, Nikolay Chtchelkatchev, Nikolay Dubinin, and Sergey Uporov, Laves Phase Formation in High Entropy Alloys, Metals, 11, 1962 (2021).
5. L.V. Kamaeva, R.E. Ryltsev, A.A. Suslov, N.M. Chtchelkatchev, Effect of copper concentration on the structure and properties of Al–Cu–Fe and Al–Cu–Ni melts, J. Phys.: Condens. Matter 32, 224003 (2020).

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.

матов Алексей Владимирович

