

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.133.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ  
МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ УрО РАН)  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ  
НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 24.06.2022, № 7

О присуждении Солонину Алексею Викторовичу, гражданину России, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 21.03.2022, протокол № 2, диссертационным советом 24.1.133.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Солонин Алексей Викторович, 1961 года рождения, в 1982 году окончил «Свердловский ордена Знак Почета государственный педагогический институт» по специальности «физика». Решением диссертационного совета Института физики металлов УрО РАН от 29 ноября 2002 года Солонину Алексею Викторовичу присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук. Солонин А.В. работает в должности старшего научного сотрудника в лаборатории кинетических

явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН),

Диссертация выполнена в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Научный консультант – доктор физико-математических наук Скрипов Александр Владимирович является главным научным сотрудником лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты:

- 1) Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.
- 2) Матухин Вадим Леонидович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики Казанского государственного энергетического университета, г. Казань.
- 3) Рыльцев Роман Евгеньевич, доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

– дали положительные отзывы на диссертацию А.В. Солонина.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном Шеляпиной Мариной Германовной, доктором



физико-математических наук, профессором кафедры ядерно-физических методов исследования указала, что диссертационная работа Солонинина Алексея Викторовича на тему «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов», представленная на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, является завершённой научно-квалификационной работой, которая вносит «достойный вклад в развитие понимания динамических процессов в комплексных соединениях, и представляющая ценность как значимая составляющая научной базы технологии энергетики».

Диссертационная работа Солонинина Алексея Викторовича на тему «Атомное движение в комплексных борогидридах металлов» 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.»

Соискатель имеет 70 опубликованных работ (59.02 печатных листов), в том числе по теме диссертации 20 работ, из них статей, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях и входящих в перечень ВАК – 20.

В результате проведённых исследований автором решена проблема динамики комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов и выявлены закономерности изменения параметров движения атомов в зависимости от структурных особенностей, фазовых переходов и химического состава исследуемых соединений.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Motion and the Phase Transition in  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – P. 18701–18705.

2. Nuclear magnetic resonance study of Li and H diffusion in the high-temperature solid phase of  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, A.L. Buzlukov, A.P. Stepanov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 2357–2361.
3. Солонинин, А.В. Подвижность анионов и диффузия катионов в борогидридах щелочных металлов / А.В. Солонинин // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2019. – Т. 120. – С. 44–52.
4. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, Y. Yan, A. Remhof // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 209–212.
5. Nuclear Magnetic Resonance Studies of  $\text{BH}_4$  Reorientations and Li Diffusion in  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, M.B. Ley, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 14965–14972.
6. NMR Study of the Dynamical Properties of  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  and  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Skripov, J.B. Grinderslev, T.R. Jensen // *Applied Magnetic Resonance* – 2021. – V. 52. – P. 595–606.
7. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in the Mixed Borohydride–Amide  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, E.Y. Medvedev, A.V. Skripov, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 14805–14812.
8. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-closo-borate Salts / W.S. Tang, K. Yoshida, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S. Orimo, T.J. Udovic // *CS Energy Letters*. – 2016. – V. 1. – P. 659–664.
9. Comparison of anion and cation dynamics in a carbon-substituted closo-hydroborate salt:  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR studies of solid-solution  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  / A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 800. – P. 247–253.

10. Anion and Cation Dynamics in Polyhydroborate Salts: NMR Studies / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov // *Molecules* – 2020. – V. 25. – P. 2940.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва:

1. От Максимычева Александра Витальевича, д.ф.-м.н., профессора, заведующего кафедрой общей физики МФТИ «Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный.

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.

2. От Галашева Александра Евгеньевича, д.ф.-м.н., главного научного сотрудника, лаборатория электродных процессов, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Замечание: «Одно небольшое замечание касается представления скорости спин-решеточной релаксации (ССР) протона для  $RbB_{10}H_{10}$  как функции обратной температуры. Фраза на стр. 40 «...более вероятно, это распределение фиксирует прыжковый процесс, неразрешенный в измерениях ССР». Какого рода процесс здесь имеется ввиду?»

3. От Антонова Владимира Евгеньевича, главного научного сотрудника, лаборатория физики высоких давлений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН, г. Черноголовка Московской обл. \

Без замечаний.



4. От Медведева Дмитрия Андреевича, заведующего лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Замечание: 1. «В работе проведены исследования на большом числе объектов. Однако детали синтеза этих соединений, а также их структурной/фазовой аттестации не приводятся. Вместе с тем, достижение гомогенности соединений, а также их фазовой чистоты являются важными параметрами, которые могут оказывать влияние на определяемые величины скоростей спин-решеточной релаксации».

2. «Рисунки 4, 6, 7 и 8 демонстрируют ССРР  $^1\text{H}$  для боргидрида магния в зависимости от его структуры. Хотелось бы для наглядности и простоты восприятия видеть сопоставление этих данных на одном графике.»

3. «Как полученные данные о ССРР протонов коррелируют с другими функциональными характеристиками изученных материалов (например, ионной проводимостью, кинетикой извлечения водорода)?»

4. «Какие из изученных объектов наиболее перспективны для практических целей?»

Выбор официальных оппонентов доктора химических наук, главного научного сотрудника Т.А. Денисовой, доктора физико-математических наук, профессора В.Л. Матухина и доктора физико-математических наук Р.Е. Рыльцева, а также ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» г. Санкт-Петербург, обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

решена проблема определения механизмов движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов и выявления закономерностей изменения параметров движения атомов в зависимости от структурных особенностей, фазовых переходов и химического состава исследуемых соединений.

1. Установлено, что для борогидрида лития в орторомбической фазе существует два типа реориентационного движений комплексного аниона, и энергии активации реориентаций аниона определяются взаимодействиями металл-водород. В гексагональной фазе  $\text{LiBH}_4$  обнаружена быстрая диффузия лития и диффузия всего комплекса  $\text{BH}_4$ .

2. Показано, что для борогидрида магния и борогидрида иттрия наблюдается сосуществование нескольких прыжковых процессов, различающихся энергией активации. Приблизительно линейная координация групп  $\text{BH}_4$  двумя атомами металла (М) указывает на то, что самый быстрый прыжковый процесс соответствует вращению вокруг оси симметрии второго порядка, соединяющей атомы В и М, в то время как самый медленный процесс связан с вращениями вокруг двух других осей второго порядка, перпендикулярных линии В – М. Реориентационное движение в различных фазах этих борогидридов характеризуется распределением энергий активации реориентаций  $\text{BH}_4$ .

3. Установлено, что частичное замещение аниона в  $\text{NaBH}_4$  и в  $\text{LiBH}_4$  галогеном или амидом способствует подавлению фазовых переходов в этих соединениях и изменению частоты реориентационного движения в зависимости от размера иона галогена. Для борогидридов с частичным замещением анионов наблюдается трансляционная диффузия ионов Li и Na. Для соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  показано, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы  $\text{BH}_4$  происходят на одной частотной шкале. Такой результат указывает на то, что реориентации  $\text{BH}_4$  способствуют перескокам иона Li.



4. Установлено, что для кубических *клозо*-додекаборатов энергия активации реориентационного движения анионов уменьшается с увеличением радиуса катиона. Фазовый переход первого рода из моноклинной в кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  сопровождается увеличением частоты реориентационных перескоков анионов на два порядка величины и резким ускорением трансляционной диффузии ионов  $\text{Na}^+$ .

5. Установлено, что переходы из упорядоченной в неупорядоченную фазу для декагидро-*клозо*-декаборатов щелочных металлов  $M_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) сопровождаются увеличением частоты реориентационных перескоков анионов примерно на два порядка величины и ускорением диффузионной подвижности катионов. В твердом растворе со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  фазовый переход порядок-беспорядок подавляется, и диффузионное движение ионов натрия может быть описано двумя прыжковыми процессами: быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междоузлий гексагональной плотноупакованной решетки, образованной большими анионами, и более медленным процессом прыжков через октаэдрические позиции, приводящим к диффузии на большие расстояния.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что** полученные в работе данные о закономерностях атомного движения комплексных анионов и диффузии катионов в борогидридах металлов могут быть использованы при поиске путей модификации фундаментальных свойств этих соединений и, в частности, при поиске путей ускорения диффузионного движения катионов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что** исследуемые в работе комплексные борогидриды могут быть использованы в качестве материалов для хранения водорода. Твердые растворы со смешанными анионами  $M_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) в настоящее время рассматриваются как суперионные



проводники, перспективные для использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что** аттестация образцов и их дальнейшее исследование было проведено при помощи современного высокотехнологичного оборудования. Анализ и трактовка полученных результатов выполнены с использованием актуальных общепризнанных методик в рамках современных физических моделей и не противоречат ранее опубликованным данным. Результаты диссертации были опубликованы в рецензируемых научных изданиях и широко представлены на научных конференциях.

**Личный вклад соискателя состоит в том, что** им совместно с научным консультантом д.ф.-м.н., г.н.с. А.В. Скриповым поставлены цели и задачи исследований. Автором лично проведены систематические исследования динамических свойств борогидридов с комплексными анионами  $\text{BH}_4$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{CB}_9\text{H}_{10}$  и с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Обнаруженная автором высокая диффузионная подвижность ионов Na в высокотемпературной фазе  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  инициировала измерения электропроводности в этой фазе и дала толчок к изучению нового класса суперионных проводников на основе клзоборатов. Автором выполнена математическая обработка экспериментальных данных с использованием существующих теоретических моделей и определены параметры атомного движения (частоты перескоков атомов и энергии активации), проведено обобщение полученных результатов и сформулированы основные выводы работы. Отдельные результаты, изложенные в диссертации, получены автором в кооперации с сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН (Скрипов А.В., Скорюнов Р.В., Бабанова О.А.) и с сотрудниками зарубежных центров (Национальный институт стандартов и технологий, Гейтерсбург, США, университет Тохоку, Япония, университет Орхуса, Дания). Автором в соавторстве с коллегами подготовлены статьи и тезисы докладов.

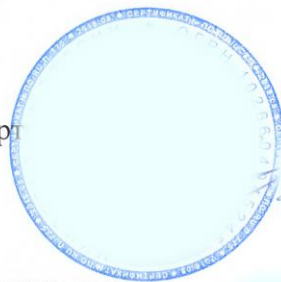
Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, посвящённую решению актуальной проблемы по установлению механизмов движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов и выявлению закономерностей изменения параметров движения атомов в зависимости от структурных особенностей, фазовых переходов и химического состава исследуемых соединений и соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

На заседании 24.06.2022, проведённом в очном режиме, диссертационный совет принял решение присудить Солонину Алексею Викторовичу учёную степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.3.8. Физика конденсированного состояния, 4 доктора наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений, 6 докторов наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: за – 15, против – нет, «недейств.» – 1.

Председатель заседания,  
заместитель председателя диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук



А.П. Носов

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук  
27 июня 2022 г.

Т.Б. Чарикова