

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.003.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ
УрО РАН) ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 09.06.2017, № 8

О присуждении СКОРЮНОВУ Роману Валерьевичу, гражданину
России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО ДВИЖЕНИЯ В
КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА» по
специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния принята к
защите 09.06.2017, протокол № диссертационным советом Д004.003.01 на
базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского Отделения
Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), 620990, Екатеринбург,
ул.С.Ковалевской,18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и №
188/нк от 26.02.2015.

Соискатель СКОРЮНОВ Роман Валерьевич, 1990 года рождения, в
2013 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по
специальности «физика», освоил программу подготовки научно-
педагогических кадров в очной аспирантуре при Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Института физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского Отделения Российской академии наук, год

окончания аспирантуры 2017, работает в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского Отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Скрипов Александр Владимирович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория кинетических явлений, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Важенин Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией магнитного резонанса НИИ ФПМ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
2. Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы о диссертации.

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

математических наук, доцентом кафедры ядерно-физических методов исследований указала, что «диссертационная работа Скорюнова Р.В. посвящена систематическому исследованию реориентационного и трансляционного движения атомов водорода, бора, лития, натрия в комплексных гидридах щелочных и щелочноземельных металлов, установлению закономерностей между изменениями параметров атомного движения и структурными особенностями, а также химическим составом исследуемых соединений. Вышеизложенное имеет существенное значение для развития физики конденсированного состояния. Скорюнов Р.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук».

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 15 работ, из них статей опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях – 8, тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций – 7. Общий объем научных изданий 6.5 печатных листов. На всех этапах исследовательской работы автор непосредственно участвовал в постановке задач, лично выполнял измерения времен спин-решеточной релаксации и спектров ЯМР в новых комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов, проводил анализ экспериментальных данных на основе программы для многопараметровой аппроксимации, принимал участие в обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Effects of Partial Halide Anion Substitution on Reorientational Motion in NaBH_4 : a Nuclear Magnetic Resonance Study / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, N. Verdal, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 636. – P. 293–297.

2. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, \text{ or } Cs$) / R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 19689–19696.
3. Anion Reorientations and Cation Diffusion in $LiCB_{11}H_{12}$ and $NaCB_{11}H_{12}$: 1H , 7Li , and ^{23}Na NMR Studies / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, W.S. Tang, V. Stavila, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 26912-26918.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, новизна, достоверность, научная и практическая значимость диссертационной работы. Отзывы без замечаний поступили: от Ремпелья Андрея Андреевича, член-кор. РАН, доктора физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург; от Антонова Владимира Евгеньевича, доктора физ.-мат. наук, зав. лабораторией физики высоких давлений Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка; от Митрохина Сергея Владиленовича, кандидата хим. наук, и Вербецкого Виктора Николаевича, доктора хим. наук, ведущего научного сотрудника и зав. лабораторией энергоемких и каталитически активных веществ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва.

Замечания содержатся в следующих отзывах:

1. От Медведевой Натальи Александровны, кандидата хим. наук, доцента кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь.

Замечания:

- 1) Цитируем (п.3, абз.1. стр.21): «Замещение одного атома бора на атом углерода в комплексных анионах ... приводит к понижению точек фазовых переходов порядок-беспорядок до температур, близких к комнатной, что делает неупорядоченные фазы карбо-замещенных клозо-боратов перспективными для

использования в качестве твердых электролитов...». Видимо, это относится только к неупорядоченным фазам карбо-замещенных клозо-боратов?

2) Что можно сказать про остальные материалы, исследованные в работе? Как влияют и как связаны параметры реориентационного движения анионов на стабильность гидридов, на кинетику распада гидридов? Являются ли исследованные гидриды «обратимыми»?

2. От Максимычева Александр Витальевич, доктора физ.-мат. наук, зав. кафедрой общей физики Московского физико-технического института, г. Долгопрудный.

Замечания:

1) На стр. 9 утверждается, что скорость спин-решеточной релаксации протонов «оказывается слабее теоретической зависимости ω^{-2} », при этом подразумеваемый механизм релаксации не указывается и не обсуждается.

2) На стр. 13 сообщается, что вывод о диффузии целых групп BH_4 сделаны на основании данных по ширине линии ЯМР ^1H и ^{11}B . Однако, методика получения спектров высокого разрешения в твердой фазе на ядрах, H , B и других в автореферате не приведена, данные о временах релаксации ядер ^{11}B также отсутствуют.

3. От Чиковой Ольги Анатольевны, доктора физ.-мат. наук, зав. кафедрой технологии и экономики УрГПУ, г. Екатеринбург.

Замечания:

1) Почему в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ хорошо выделяется максимум, а в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ наблюдается лишь плечо на широком более низкотемпературном максимуме. В чем причина такого поведения скорости спин-решеточных релаксаций протонов?

2) В автореферате автором не приведены данные о трансляционной диффузии комплексных анионов $[\text{BH}_4]^-$ для других щелочных и щелочноземельных металлов; нет анализа как эти значения согласуются с литературными данными.

В дискуссии приняли участие:

1. Куркин Михаил Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики Института физики металлов УрО РАН.

2. Пушин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией цветных сплавов Института физики металлов УрО РАН.

3. Ермаков Анатолий Егорович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории прикладного магнетизма Института физики металлов УрО РАН.

Выбор официальных оппонентов доктора физ.-мат. наук В.А. Важенина и доктора хим. наук Т.А. Денисовой и ведущей организации обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации и публикациями кандидата физ.-мат. наук М.Г. Шеляпиной, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Впервые измерены температурные зависимости частот атомных перескоков в ряде комплексных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов ($\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$) методом ядерного магнитного резонанса, определены энергии активации для реориентационного и диффузионного движения в исследуемых соединениях.

2. Обнаружено, что частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидриде NaBH_4 на анионы галогенов (Cl^- и I^-) приводит к значительным изменениям частот реориентационного движения групп BH_4 : при замещении на анион Cl^- наблюдается замедление реориентаций, а при замещении на анион I^- происходит их ускорение. Эти изменения частот реориентационных перескоков коррелируют с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов.

3. Установлено, что структурные переходы биметаллических борогидридов $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$) в высокотемпературные кристаллические фазы сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп BH_4 с частотами перескоков, превышающими 10^5 c^{-1} .

4. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в клозо-борате $Na_2B_{10}H_{10}$ и карбо-замещенных клозо-боратах $LiCB_{11}H_{12}$, $NaCB_{11}H_{12}$, $LiCB_9H_{10}$ и $NaCB_9H_{10}$ сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ .

Теоретическая и практическая значимость исследования состоит в том, что в работе определены параметры движения атомов водорода в перспективных материалах для хранения водорода и параметры ионной диффузии в перспективных ионных проводниках. Обнаруженные закономерности изменения параметров атомного движения могут быть использованы при создании новых ионных проводников с улучшенными свойствами.

Достоверность полученных в работе данных обеспечивается использованием хорошо апробированных методов измерения параметров ЯМР, тщательной аттестацией образцов, корректностью обработки экспериментальных данных, а также подтверждается хорошим согласием ряда экспериментальных результатов с опубликованными данными и теоретическими оценками других авторов. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из результатов экспериментов и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, выполнении измерений времен спин-решеточной релаксации и спектров ЯМР в новых комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов и проведении анализа

экспериментальных данных на основе программы для многопараметрической аппроксимации. Кроме того, автор принимал участие в обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу и соответствует критериям п.9 и п.14, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

На заседании 09.06.2017 года диссертационный совет принял решение присудить СКОРЮНОВУ Роману Валерьевичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель заседания,

заместитель председателя диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук

Н.Г. Бебенин

И.о. ученого секретаря диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук

Н.В. Баранов

13 июня 2017 г.