

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВОДОРОДА В КОМПЛЕКСНОМ ГИДРИДЕ $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Скорюнов Р. В.<sup>1</sup>, Бабанова О. А.<sup>1,2</sup>, Солонинин А. В.<sup>1</sup>, Скрипов А. В.<sup>1</sup>, Гриндерслев Якоб<sup>3</sup>, Йенсен Торбен Рене<sup>3</sup>

<sup>1</sup>) Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Россия

<sup>2</sup>) ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Россия

<sup>3</sup>) Орхуский университет, Дания

E-mail: [skoryunov@imp.uran.ru](mailto:skoryunov@imp.uran.ru)

## NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF HYDROGEN DYNAMICS IN THE COMPLEX HYDRIDE $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$

Skoryunov R. V.<sup>1</sup>, Babanova O. A.<sup>1,2</sup>, Soloninin A. V.<sup>1</sup>, Skripov A. V.<sup>1</sup>, Grinderslev Jakob<sup>3</sup>, Jensen Torben René<sup>3</sup>

<sup>1</sup>) Institute of Metal Physics, Russia

<sup>2</sup>) Ural Federal University, Russia

<sup>3</sup>) Aarhus University, Denmark

To study the hydrogen dynamics in lithium borohydride  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$  we have measured  $^1\text{H}$  NMR spectra and spin-lattice relaxation rates in a wide temperature range. It was shown that protons dynamics in temperature range 58 – 287 K is governed by thermally activated reorientations of  $\text{BH}_4$  groups.

Комплексные гидриды, описываемые общей формулой  $\text{M}_x[\text{A}_m\text{H}_n]_y$ , являются ионными соединениями, состоящими из металлических катионов  $\text{M}$  и комплексных анионов  $[\text{A}_m\text{H}_n]$ , таких как  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{NH}_2]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  или  $[\text{SiH}_3]^-$ . Некоторые комплексные гидриды обладают высокой ионной проводимостью [1], что открывает перспективы их использования в качестве твердых электролитов для источников тока. Например, известно, что в соединении  $\text{LiBH}_4$ , которое считается перспективным для создания источников тока, вращательная подвижность анионов способствует высокой ионной проводимости. В данном соединении ионная проводимость возрастает на несколько порядков величины вследствие фазового перехода при температуре около 380 К [2]. Одним из способов снизить температуру такого фазового перехода является создание комплексных гидридов металлов со смешанными анионами [3]. Одним из таких комплексных гидридов является соединение  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ , содержащее тетраэдрический анион  $[\text{BH}_4]^-$  и незаряженный лиганд  $\text{NH}_3$  [4]. Отметим, что в комплексных гидридах важную роль в реализации высокой подвижности катионов может играть реориентационная динамика комплексных анионов. Таким образом, цель работы - это систематическое исследование анионной динамики в борогидриде лития  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$  методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в широких диапазонах температур и резонансных частот.

Измерения ЯМР были проведены на импульсном спектрометре SXP «Bruker». Скорости спин-решеточной релаксации были измерены на частотах  $\omega/2\pi = 14$  и 28 МГц для  $^1\text{H}$  в интервале температур 58 – 287 К. Спектры ЯМР на ядре  $^1\text{H}$  в диапазоне температур 18 – 287 К записаны с помощью Фурье-преобразования сигналов солид-эха.

Согласно полученным нами результатам, максимумы скоростей спин-решеточной релаксации  $R_1$  возникают при температурах около 93 К и около 173 К, что характерно для механизма, обусловленного ядерным диполь-дипольным взаимодействием, которое модулируется тепловым атомным движением. Стоит отметить, что низкотемпературный пик  $R_1$  возникает при существенно более низкой температуре, чем соответствующий пик в исходном  $\text{LiBH}_4$ , который наблюдается около 160 К [5]. Это означает, что атомное движение в  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$  намного более быстрое, чем в  $\text{LiBH}_4$ . Наиболее вероятным объяснением наличия максимумов  $R_1$  является существование реориентаций групп  $\text{BH}_4$ . Эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , полученных на частоте 28 МГц, показывает, что ширина линии (FWHM – полная ширина на половине высоты) существенно изменяется в диапазоне 58 – 108 К (от 48 кГц до 33 кГц), что является типичным поведением ширины линии, обусловленным наличием процесса локального атомного движения (реориентаций  $\text{BH}_4$ ).

1. A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji, S. Orimo, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 083901, (2014)
2. M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 224103, (2007)
3. M. Paskevicius, L.H. Jepsen, P. Schouwink, R. Černý, D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, M. Dornheim, F. Besenbacher, T.R. Jensen. *Chem. Soc. Rev.*, 46, 1565-1634, (2017)
4. Y. Yan, J. Grinderslev, Y.-S. Lee, M. Jørgensen, Y. W. Cho, R. Černý, T. R. Jensen, *Chem. Commun.*, 56, 3971-3974, (2020)
5. A.V. Skripov, A.V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov. *J. Phys. Chem. C*, 112, 18701-18705, (2008)