

УДК 546.271-386:544.6.018.42-16:539.143.43

ДИНАМИКА АНИОНОВ И КАТИОНОВ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ГИДРОБОРАТОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

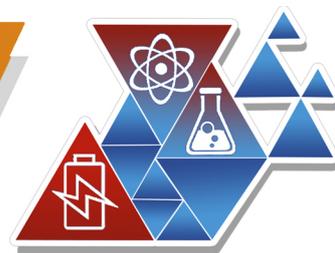
О.А. Бабанова*, Р.В. Скорюнов, А.В. Солонинин, А.В. Скрипов

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: babanova@imp.uran.ru

Комплексные гидриды, описываемые общей формулой $M_x[A_mH_n]_y$, являются ионными соединениями, состоящими из катионов металлов M и комплексных анионов $[A_mH_n]$, таких как $[BH_4]^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Эти соединения считаются наиболее перспективными материалами для водородной энергетики, позволяющими достичь высоких весовых и объемных плотностей водорода [1], например, тетрагидробораты легких металлов на основе аниона $[BH_4]^-$. Другая область потенциального применения гидроборатов связана с их свойствами электропроводности: неупорядоченные фазы некоторых *клозо*-боратов, таких как $M_2B_{12}H_{12}$ и $M_2B_{10}H_{10}$ ($M = Na, Li$), обладают чрезвычайно высокой ионной проводимостью [2,3]. Кроме того, эти материалы очень стабильны, поэтому они рассматриваются как перспективные твердые электролиты для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [4,5]. Важной особенностью гидроборатов является то, что комплексные анионы могут участвовать в быстром реориентационном движении [6]. Это движение вносит большой вклад в баланс энергий, определяющий термодинамическую стабильность, поэтому информация о реориентациях анионов имеет решающее значение для понимания фундаментальных свойств этих соединений. Помимо локального реориентационного движения анионов, в соединениях, обладающих высокой ионной проводимостью, наблюдается диффузия катионов на далекие расстояния [2,3,7]. Таким образом, понимание динамики анионов и катионов в гидроборатах может дать ключ к улучшению их свойств.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является эффективным методом изучения атомного движения в твердых телах на микроскопическом уровне. ЯМР-эксперименты по измерению скорости спин-решеточной релаксации применяются для изучения как реориентационного движения комплексных анионов, так и трансляционной диффузии катионов. Применение ЯМР особенно эффективно для зондирования атомной подвижности в комплексных гидридах. Во-первых, кроме ядер 1H и ^{11}B для исследования атомного движения в этих соединениях можно использовать и ядра металлов (7Li и ^{23}Na). Во-вторых, в этих соединениях измеряемые скорости спин-решеточной релаксации протонов, как правило, определяются диполь-дипольным взаимодействием, модулированным атомным движением, и практически не содержат вкладов другой природы. Отсутствие вкладов, не связанных с атомным движением, позволяет на основе измерений



скорости спин-решеточной релаксации проследить за частотой атомных перескоков в очень широком диапазоне ее изменений (до 8 порядков величины: $10^4 - 10^{12} \text{ c}^{-1}$) [8]. Никакой другой метод не дает возможности изучать атомное движение в столь широком динамическом диапазоне.

В настоящей работе представлены результаты ЯМР-исследований динамики анионов и катионов в *клозо*-боратах, внедренных в нанопористые матрицы ($\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}@SBA-15$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в аморфно упакованные наносферы SiO_2), и в *нидо*-боратах щелочных металлов ($\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ и $\text{KB}_{11}\text{H}_{14}$). Для этих систем обсуждается связь между реориентациями анионов и диффузией катионов, влияние фазовых переходов порядок – беспорядок на параметры атомного движения. Определены энергии активации для реориентационного движения комплексных анионов и диффузии катионов и выяснена связь между двумя этими типами движения в наноструктурированных композитах и *нидо*-боратах щелочных металлов. Также представлены результаты ЯМР-исследования динамических свойств анионов в соединении $\text{Mg(en)}_{1.2}(\text{BH}_4)_2$, показывающим высокую ионную проводимость ионов Mg^{2+} . Определены температурные зависимости частот реориентаций анионов с помощью измерений скоростей ядерной спин-решеточной релаксации и определена связь между структурой ближайшего окружения ионов и частотами их перескоков.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда, проект № 23-23-00028.

Список литературы

1. Mohtadi R., Orimo S. // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 2. P. 16091(15).
2. Udovic T.J., Matsuo M., Tang W.S., Wu H., Stavila V., Soloninin A.V., Skoryunov R.V., Babanova O.A., Skripov A.V., Rush J.J., Unemoto A., Takamura H., Orimo S. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 7622–7626.
3. Tang W.S., Matsuo M., Wu H., Stavila V., Zhou W., Talin A.A., Soloninin A.V., Skoryunov R.V., Babanova O.A., Skripov, A.V., Unemoto A., Orimo S., Udovic T.J. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. P. 1502237.
4. Kim S., Oguchi H., Toyama N., Sato T., Takagi S., Otomo T., Arunkumar D., Kuwata N., Kawamura J., Orimo S. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 1081.
5. Duchêne L., Remhof A., Hagemann H., Battaglia C. // Energy Storage Mater. 2020. V. 25. P. 782–794.
6. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Skoryunov R.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. S428–S433.
7. Skripov A.V., Babanova O.A., Soloninin A.V., Stavila V., Verdal, N., Udovic T.J., Rush J.J. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 25961–25968.
8. Babanova O.A., Soloninin A.V., Stepanov A.P., Skripov A.V., Filinchuk Y. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 3712–3718.