

На правах рукописи

СОЛОННИН Алексей Викторович

**АТОМНОЕ ДВИЖЕНИЕ В КОМПЛЕКСНЫХ БОРОГИДРИДАХ
МЕТАЛЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2022

Работа 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).

Научный консультант: **Скрипов Александр Владимирович**,
доктор физико-математических наук, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, главный научный сотрудник, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты: **Денисова Татьяна Александровна**,
доктор химических наук, Институт химии твердого тела УрО РАН, главный научный сотрудник, г. Екатеринбург.

Матухин Вадим Леонидович,
доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики Казанского государственного энергетического университета.

Рыльцев Роман Евгеньевич,
доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «24» июня 2022 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 при ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru

Автореферат разослан «__» апреля 2022 г.
Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.133.01,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Борогидриды металлов относятся к комплексным гидридам, которые состоят из комплексных анионов $[A_mH_n]$ и металлических катионов M и описываются формулой $M_x[A_mH_n]_y$. Наиболее распространены тетрагидробораты $M[BH_4]_y$, где M – ион металла с валентностью y . Интерес к борогидридам металлов объясняется тем, что эти материалы рассматриваются как контейнеры для хранения водорода¹, так как борогидриды щелочных и щелочноземельных металлов характеризуются высокими весовыми и объемными плотностями водорода. Например, борогидрид лития, $LiBH_4$, содержит более чем 18 весовых процентов водорода. Однако, как многие комплексные гидриды, борогидриды щелочных металлов являются слишком стабильными по отношению к температурному разложению и характеризуются медленной кинетикой десорбции и абсорбции водорода^{1,2}. Для улучшения свойств борогидридов металлов в качестве материалов для хранения водорода необходимо получить информацию о динамике водорода на микроуровне и её связи с кристаллической структурой. Понимание связи между реориентационной динамикой групп BH_4 и структурой поможет объяснить стабильность борогидридов в зависимости от степени ионизации, координационной геометрии $M - BH_4$ и размера катиона³. Таким образом, ожидается, что изучение динамики водорода в борогидридах внесет вклад в понимание термодинамической стабильности этих соединений.

В настоящее время интерес к борогидридам металлов возрос из-за возможности их использования в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока, так как некоторые из них обладают высокой ионной проводимостью⁴. Высокая ионная проводимость наблюдается выше температуры фазовых переходов, в высокотемпературных неупорядо-

¹Orimo S. et al. Complex Hydrides for Hydrogen Storage // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 4111–4132.

²Nakamori Y. et al. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments // *Physical Review B* – 2006. – V. 74. – P. 045126.

³Ravnsbæk D.B. et al. Powder diffraction methods for studies of borohydride-based energy storage materials // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* – 2010. – V. 225. – P. 557 – 569.

⁴Matsuo M. et al. Lithium Superionic Conduction in Lithium Borohydride Accompanied by Structural Transition // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 224103.

ченных фазах. Чтобы сделать эти материалы более актуальными для разработки устройства, работающего при температурах, близких к температуре окружающей среды, необходимы стратегии для снижения температуры фазового перехода (желательно ниже комнатной температуры), т.е., переводя комплексные борогидриды в структурно разупорядоченные фазы, ответственные за суперионную проводимость. Это может быть выполнено различными способами. Один очевидный подход состоит в том, чтобы химически модифицировать анионы, например, частичным замещением анионов ионами галогенов, амидами; путем замещения, например в комплексном анионе $B_{10}H_{10}$, одной вершины (В – Н) группой (С – Н)⁵. Совсем недавно продемонстрирован второй подход – это разупорядочение структуры. Суперионная проводимость для множества *клозо*-полиборатных солей может быть стабилизирована при комнатной температуре и ниже путем перехода кристаллического блока в наноразмерное состояние и разупорядочение через механическое измельчение⁶. Третий способ стабилизации разупорядоченных суперионных структур ниже комнатной температуры без необходимости механического размельчения – это синтез соединений со смешанными анионами *клозо*-полиборатов из растворов. Поскольку разупорядоченные суперионные фазы *клозо*-гидроборатных солей характеризуются как высокой реориентационной подвижностью аниона, так и высокой диффузионной подвижностью катиона, разумно предположить, что эти два типа движения могут быть взаимосвязаны и реориентации больших *клозо*-гидроборатных анионов могут способствовать подвижности катиона.

Исследование динамики анионов и катионов в борогидридах металлов может способствовать улучшению их свойств в качестве материалов для хранения водорода и в качестве твердых электролитов. Для выяснения механизмов движения атомов в борогидридах металлов необходима информация об атомных перескоках на микроуровне. Такая информация может быть получена с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который выбран в настоящей работе в качестве основного метода исследования динамики атомов. Для интерпретации экспериментальных данных, полученных этим методом, требуется привлечение данных о кристаллической структуре, позициях, занимаемых атомами, фазовом состоянии, типе реориентаций анионов, ионной проводимости катионов. Поэтому в работе данные ЯМР

⁵ *Paskevicius M. et al. Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties // Chemical Society Reviews. – 2017. – V. 46. – P. 1565–1634.*

⁶ *Tang W.S. et al. Stabilizing Lithium and Sodium Fast-Ion Conduction in Solid Polyhedral-Borate Salts at Device-Relevant Temperatures // Energy Storage Materials. – 2016. – V. 4. – P. 79–83.*

анализируются совместно с данными полученными методами квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН), дифракцией рентгеновских лучей и нейтронов, электрического импеданса.

Цель диссертационной работы

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

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач.

Задачи исследования:

1. Определить частоты реориентационных перескоков групп BH_4 и соответствующие энергии активации в борогидриде лития. Выяснить влияние фазового перехода на изменение параметров диффузии катиона и комплексного аниона в борогидриде лития. Исследовать и сравнить динамику водорода в борогидридах магния и в борогидриде иттрия в зависимости от кристаллической структуры и фазовых переходов.

2. Выяснить влияние частичного замещения аниона галоидами и амидами на подвижность анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследовать динамику анионов в биметаллических борогидридах.

3. Определить параметры реориентации анионов и диффузии катионов в борогидридах щелочных металлов с анионом $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

4. Исследовать реориентацию анионов и диффузию катионов в борогидридах с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Определить параметры движения анионов и катионов в борогидридах щелочных металлов со смешанными анионами $(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$.

Научная новизна работы заключается в следующем: в диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований параметров движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов с использованием метода ЯМР. В работе получены новые экспериментальные данные о реориентации анионов и диффузии катионов в комплексных борогидридах металлов и продемонстрировано влияние динамики комплексных анионов на ионную проводимость борогидридов металлов.

Научная и практическая значимость работы

Обнаруженные в работе закономерности изменения параметров динамики атомов, их связь со структурой, фазовыми переходами, влиянием замещения анионов и катионов в борогидридах металлов могут быть использованы при создании суперионных твердотельных электролитов в электро-

химических источниках тока. Полученные в диссертации сведения о подвижности катионов и анионов, о фазовых переходах в комплексных борогидридах металлов используются в физических работах в ряде лабораторий.

Методология и методы исследования

В настоящей диссертации для решения поставленных задач использован метод ядерного магнитного резонанса. Сигналы ЯМР детектировали методом спинового эха. При измерении времени спин-решеточной релаксации применяли методику насыщения и последующего восстановления ядерной намагниченности. Запись спектров и измерение времени спин-решеточной релаксации проведены в широком частотном и температурном диапазонах на ядрах водорода, бора, лития, натрия. Моделирование температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации выполнено для определения параметров реориентационного и диффузионного движений атомов.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что для борогидрида лития в орторомбической фазе существует два типа реориентационного движения комплексного аниона и энергии активации реориентаций аниона определяются взаимодействиями металл-водород. В гексагональной фазе LiBH_4 обнаружена быстрая диффузия лития и диффузия всего комплекса BH_4 .
2. Для борогидрида магния и борогидрида иттрия наблюдается сосуществование нескольких прыжковых процессов с сильно отличающимися энергиями активации. Приблизительно линейная координация групп BH_4 двумя атомами металла (М) дает возможность предположить, 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 BH_4 .
3. Обнаружено, что частичное замещение аниона в NaBH_4 и в 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 $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ обнаружено, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы BH_4 происходят на одной частотной шкале. Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации BH_4 способствуют перескокам иона Li.

4. Установлено, что для кубических *квозо*-додекаборатов энергии активации реориентационного движения анионов уменьшаются 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 Na^+ .

5. Установлено, что переходы из упорядоченной в неупорядоченную фазу для декагидро-*квозо*-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 на основе двух прыжковых процессов: быстрого локального движения внутри пар тетраэдрических междоузлий гексагональной плотноупакованной решетки, образованной большими анионами, и более медленного прыжкового процесса через октаэдрические позиции, приводящего к диффузии на большие расстояния.

Личный вклад автора

Основные 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 Тохoku, Япония, университет Орхуса, Дания). Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований совместно с консультантом, г.н.с. А.В. Скриповым. Автор лично выполнил измерения времен релаксации и запись спектров ЯМР в новых комплексных борогидридах металлов в широком частотном и температурном диапазонах на разных ядрах. Автором лично проведены систематические исследования динамических свойств борогидридов с комплексными анионами BH_4 , $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, CB_9H_{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 *квозоборатов*. 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. Автором в соавторстве с коллегами подготовлены статьи и тезисы докладов.

Степень достоверности результатов

Представленные в работе экспериментальные исследования проведены с использованием хорошо апробированного метода ЯМР, на тщательно аттестованных образцах, часть полученных результатов подтверждены экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных и российских конференциях: International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Москва, Россия 2010), (Kyoto, Japan 2012), (Interlaken, Switzerland, 2016); Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, (Lucca, Italy 2009), (Easton, USA 2011), (Lucca, Italy 2013); International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application» (Казань, Россия 2016); International Conference «Materials for Hydrogen Storage-Future Perspectives» (Hurtigruten, Norway 2012); International Conference on Diffusion in Materials (Haifa, Israel 2017); International Youth School-Conference Magnetic Resonance and its Applications (Санкт-Петербург, Россия 2017, 2018, 2019); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Ekaterinburg, Russia 2019); Восьмой Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону, Россия 2018); IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (НТМС-XVI) (Екатеринбург, Россия 2018); Научная сессия ИФМ УрО РАН 2012, 2014, 2015, 2017; Международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», (Казань, Россия 2009, 2010, 2012, 2013).

Исследования были выполнены в рамках государственного задания по теме “Спин” № 01201463330. Исследования были поддержаны проектами РФФИ № 12-03-00078-а “Динамика водорода в борогидридах и родственных материалах для хранения водорода”, № 15-03-01114 “Механизмы рориентационного движения анионов и диффузии катионов в комплексных гидридах”, № 19-03-00133 “Исследование механизмов атомного движения в клозо-боратах и нидо-боратах щелочных металлов”; проектом № 12-П-2-1050 “Синтез, структура и физико-химические свойства материалов для хранения водорода” по программам фундаментальных исследований Президиума РАН; проектом CRDF (USA)-УрО РАН № RUP1-7076-EK-12 “Mechanisms of hydrogen motion in borohydrides and related hydrogen-storage materials: nuclear magnetic resonance and neutron scattering studies”; проектом

РНФ № 19-12-00009 “Динамические свойства борогидридов металлов и родственных соединений: исследование методами ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов”.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 1 Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния “Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления”.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 20 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Перечень ВАК [A1 – A20].

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка работ автора, списка использованной литературы. Общий объём диссертации составляет 310 страниц, включая 12 таблиц и 118 рисунков. Список литературы включает 231 наименование на 28 страницах.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, представлены цели и задачи исследования, изложена новизна и практическая значимость работы, отмечен личный вклад автора. Описаны основные положения, выносимые на защиту, представлена структура диссертации.

В первой главе приведен список исследованных образцов, описаны кристаллические структуры, фазовые переходы, ионная проводимость катионов в борогидридах металлов. Дано описание спектрометра ядерного магнитного резонанса и методов измерения времен релаксации и регистрации спектров. Обсуждается связь параметров, измеряемых методом ЯМР, с характеристиками атомного движения в борогидридах металлов.

Во второй главе представлены результаты исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. Продемонстрировано диффузионное движение комплексного аниона и катиона в высокотемпературной фазе борогидрида лития. Исследована динамика анионов в борогидридах щелочноземельных металлов (Mg), находящихся в различных фазах, и в борогидриде иттрия.

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации

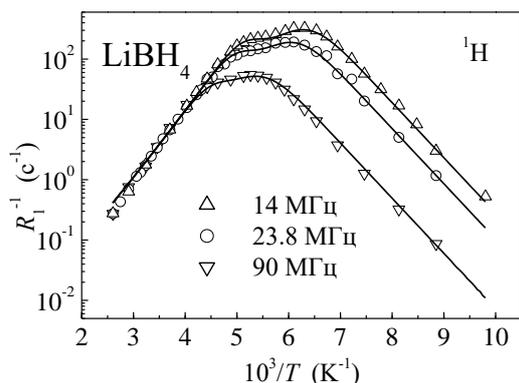


Рис. 1. ССРР, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, в зависимости от обратной температуры для орторомбической фазы LiBH_4 .

Согласно стандартной теории ядерной СРР⁷, в пределе медленного движения ($\omega\tau_H \gg 1$) R_1 должно быть пропорционально $\omega^{-2}\tau_H^{-1}$, и в пределе быстрого движения ($\omega\tau_H \ll 1$) R_1 – пропорционально τ_H и не должно зависеть от частоты. Если температурная зависимость частоты перескока Н τ_H^{-1} следует закону Аррениуса с энергией активации E_a для реориентационного движения, то ожидается, что график $\ln R_1$ от T^{-1} будет линейен в пределах как медленного, так и быстрого движения с наклонами $-E_a/k_B$ и E_a/k_B , соответственно. На рис. 1 можно заметить точку перегиба вблизи температуры 180 К, что дает основание использовать суперпозицию двух пиков с различными наклонами для аппроксимации температурной зависимости R_1 . Наше объяснение данных по ССРР для низкотемпературной (НТ) фазы LiBH_4 основано на предположении, что каждый тетраэдр BH_4 принимает участие в двух типах вращательного движения, которые имеют различные частоты (более вероятно, что это прыжковые вращения вокруг оси второго и третьего порядка). В результате аппроксимации стандартной моделью получены следующие значения энергий активации $E_{a1} = 0.182 \pm 0.003$ эВ и $E_{a2} = 0.251 \pm 0.004$ эВ, соответствующие НТ и высокотемпературному (ВТ) максимуму.

(ССРР), R_1 , измеренные на трех резонансных частотах для LiBH_4 в низкотемпературной фазе, показаны на рис. 1. Общие особенности наблюдаемого поведения R_1 характерны для механизма ядерного диполь-дипольного взаимодействия, модулированного термически активированным атомным движением. Максимум скорости ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) наблюдается при температуре, при которой соответствующая частота атомного перескока становится приблизительно равной резонанс-

⁷ Абрагам, А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ., 1963. – 551 С.

Для исследования атомных прыжковых процессов в ВТ твердой фазе LiBH_4 измерены спектры ЯМР и ССРР, R_1 , на ядрах ^1H , ^7Li и ^{11}B . Температурные зависимости ССРР на этих ядрах, измеренные на нескольких резонансных частотах, показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, переход из НТ орторомбической фазы в ВТ гексагональную фазу приводит к резкому

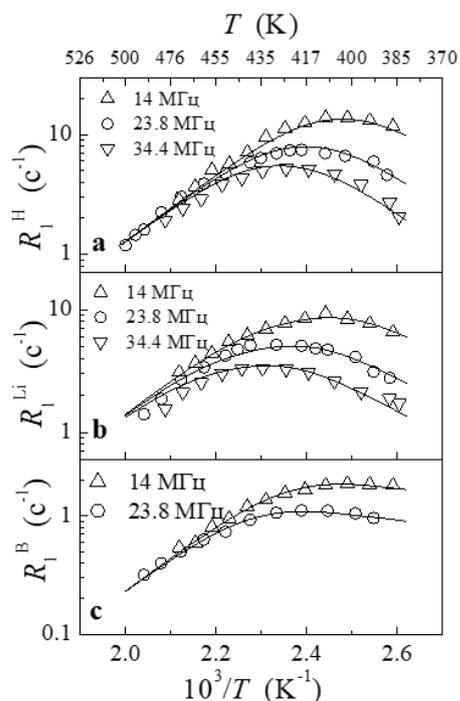


Рис. 2. ССРР ^1H , ^7Li и ^{11}B в зависимости от T^{-1} для ВТ фазы LiBH_4 .

увеличению R_1 и появлению частотной зависимости скорости релаксации. Такие изменения могут быть объяснены резким увеличением подвижности ионов Li выше температуры фазового перехода, T_0 . В то время как в НТ фазе скорость релаксации протона определяется реориентационным движением тетраэдров BH_4 , поведение R_1^H выше T_0 определяется трансляционной диффузией ионов Li . Сплошными линиями показана аппроксимация на основе модели Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП)⁸. Все данные спин-решеточной релаксации для ядер (^1H , ^7Li и ^{11}B) и на разных резонансных частотах удовлетворительно описываются на основе

единственного термически активированного процесса диффузии Li с $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-15}$ с и $E_a = 0.56$ эВ. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^1H , ^{11}B (полная ширина на половине высоты) для LiBH_4 , измеренная на частоте 23.8 МГц, показана на рис. 3. Наблюдаемая ширина линии протона на НТ плато ($T < T_0$) значительно меньше, чем ширина линии «жесткой решетки». Это можно отнести к тому, что диполь-дипольные взаимодействия в этом диапазоне частично усредняются быстрым реориентационным движением тетраэдров BH_4 . Малый скачок в ширине линии как раз ниже T_0 (рис. 3) может быть отнесен к началу трансляционного движения ионов Li . Сильное сужение линии, наблюдаемое выше ~ 440 К (рис. 3), может быть объяснено только на

⁸ Bloembergen, N. et al. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption // *Phys. Rev.* – 1948. – V. 73. – P. 679–712.

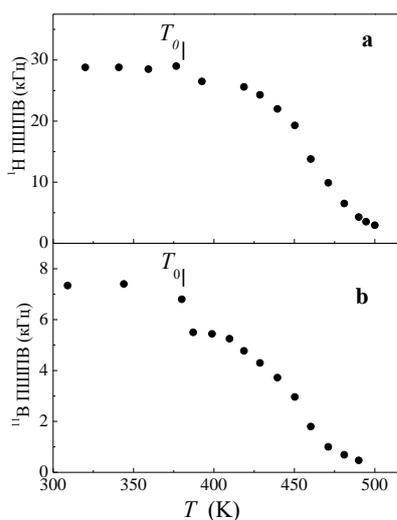


Рис. 3. Температурные зависимости ширины (ПШПВ) линии ЯМР ^1H (a) и линии ЯМР ^{11}B (b), измеренные на частоте 23.8 МГц для LiBH_4 . Вертикальный штрих отмечает температуру структурного фазового перехода.

моделью, показанная штриховой линией, захватывает главные особенности

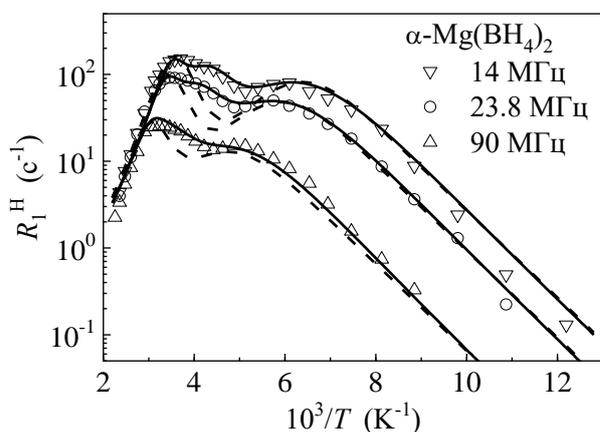


Рис. 4. ССРР протонов, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ в зависимости от обратной температуры.

экспериментальных данных. Однако падение R_1^H между этими пиками, наблюдаемое при расчете этой моделью, оказывается очень сильным. Это подтверждает предположение о наличии дополнительного прыжкового процесса, дающего вклад в дополнительный пик скорости релаксации при промежуточных температурах. Для параметризации нами использована «трехпиковая» модель, включающая три типа прыжкового движения и гауссово распределение энергий активации для самого быстрого прыжкового процесса. Результаты этой аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 4. Параметры движения равны: $\tau_{01} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ с, $E_{a1} = 116 \pm 6$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 10 \pm 4$ мэВ; $\tau_{02} =$

основе общего трансляционного движения атомов водорода и бора. Предполагается, что такой процесс может быть связан с трансляционным движением всех единиц BH_4 . Идея, что атомы бора вовлечены в трансляционное движение на временной шкале ЯМР, поддержана наблюдением, что ширина линии ^{11}B падает ниже значения, ожидаемого для вклада В – В во второй момент «жесткой решетки». Характерная частота прыжка для трансляционного движения Н, оцененная из сужения линии, примерно равна 1.5×10^5 с $^{-1}$ при 500 К.

Температурные зависимости ССРР, R_1^H , измеренные на трех резонансных частотах для $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, аппроксимация «двухпиковой»

моделью, показанная штриховой линией, захватывает главные особенности экспериментальных данных. Однако падение R_1^H между этими пиками, наблюдаемое при расчете этой моделью, оказывается очень сильным. Это подтверждает предположение о наличии дополнительного прыжкового процесса, дающего вклад в дополнительный пик скорости релаксации при промежуточных температурах. Для параметризации нами использована «трехпиковая» модель, включающая три типа прыжкового движения и гауссово распределение энергий активации для самого быстрого прыжкового процесса. Результаты этой аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 4. Параметры движения равны: $\tau_{01} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ с, $E_{a1} = 116 \pm 6$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 10 \pm 4$ мэВ; $\tau_{02} =$

$(5.7 \pm 0.5) \times 10^{-13}$ с, $E_{a2} = 198 \pm 12$ мэВ; $\tau_{03} = (4.0 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ с и $E_{a3} = 362 \pm 5$ мэВ. Сосуществование различных энергий активаций для реориентаций групп ВН_4 в $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ может быть объяснено особенностью локального окружения групп ВН_4 – это их приблизительно линейная координация двумя атомами Mg, как схематично показано на рис. 5. Такая необычная координация групп ВН_4 непосредственно подтверждает, что различные значения E_{ai} могут быть отнесены к разным типам реориентации группы ВН_4 . Действительно, вращение вокруг оси второго порядка, которая соединяет атомы В и Mg (горизонтальная ось C_2 на рис. 5), не разрывает ни одной связи Mg – Н, и поэтому этот тип движения должен соответствовать самому низкому значению E_a . Вращение вокруг двух других осей второго порядка тетраэдра ВН_4 (одна из которых показана как вертикальная ось C_2 на рис. 5) разрывает все связи Mg – Н и относится к самому высшему значению E_a . Промежуточное значение E_a может быть отнесено к вращению вокруг оси третьего порядка (одна из которых, C_3 , показана на рис. 5), так как такое вращение разрывает половину связей Mg – Н. Нужно отметить, что на рис. 5 показано идеальное окружение групп ВН_4 в $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$. В реальной структуре углы Mg – В – Mg изменяются в диапазоне от 148° до 177° для разных групп ВН_4 . Ожидается, что эти вариации могут привести к появлению некоторого распределения энергетических барьеров, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными.

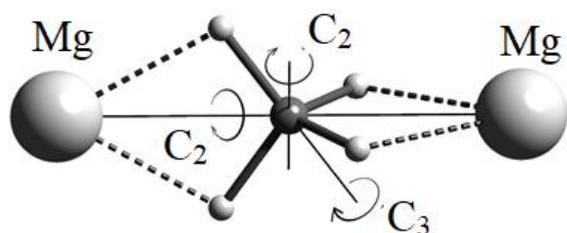


Рис. 5. Схематичный вид координационного окружения групп ВН_4 в $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$. Большие сферы – атомы Mg, средние сферы – В и малые сферы – Н. Связи Mg – Н показаны жирными прерывистыми линиями. C_2 и C_3 – реориентационные оси второго и третьего порядков групп ВН_4 , соответственно.

Температурные зависимости скоростей СРР протонов R_1^H для $\beta\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$, измеренные на трех резонансных частотах и представленные на рис. 6, демонстрируют частотно-зависимый максимум. Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных моделью с гауссовым распределением энергий активации показаны сплошными линиями. Получены следующие значения: $\tau_0 = (1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_a = 138 \pm 5$ мэВ и $\Delta E_a = 36 \pm 3$ мэВ. Для того чтобы сравнить поведение скоростей СРР в α - и β -фазах $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$, на рис. 6 включены результаты нашей аппроксимации данных

– это их приблизительно линейная координация двумя атомами Mg, как схематично показано на рис. 5. Такая необычная координация групп ВН_4 непосредственно подтверждает, что различные значения E_{ai} могут быть отнесены к разным типам реориентации группы ВН_4 . Действительно, вращение вокруг оси второго порядка, которая соединяет атомы В и Mg (горизонтальная ось C_2 на рис. 5), не разрывает ни одной связи Mg – Н, и поэтому этот тип движения должен

$R_1^H(T)$ для α -Mg(BH₄)₂ при $\omega/2\pi = 14$ МГц. Как видно, пик $R_1^H(T)$ для β -

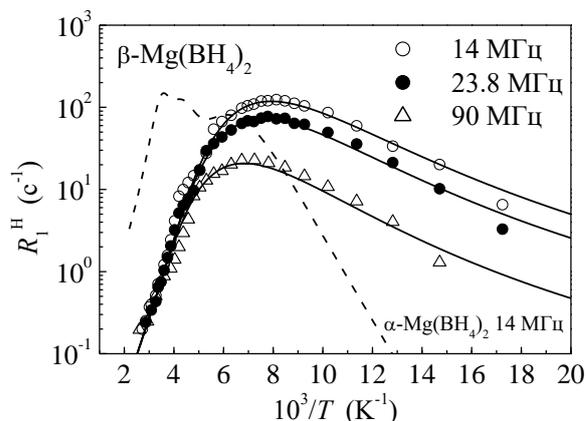


Рис. 6. ССРР ¹H, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для β -Mg(BH₄)₂ в зависимости от обратной температуры.

Mg(BH₄)₂ сдвинут к значительно более низким температурам по отношению к обоим пикам $R_1^H(T)$ для α -Mg(BH₄)₂. Это означает, что реориентационное движение групп BH₄ в β -фазе значительно быстрее, чем в α -фазе: распределение частот перескоков H в β -фазе сдвинуто к более высоким значениям по отношению к частотам в α -фазе. Значительная величина ΔE_a для β -Mg(BH₄)₂ может возникать из-за структурного разупорядочения этой фазы и значительного распределения расстояний B-Mg.

Результаты измерений $R_1^H(T)$ для γ -Mg(BH₄)₂ на трех резонансных частотах представлены на рис. 7.

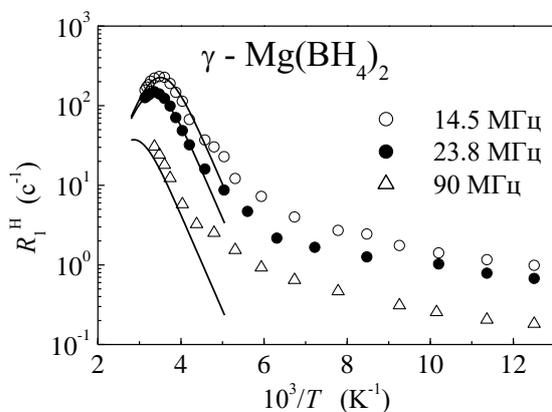


Рис. 7. ССРР ¹H, измеренные на частотах 14.5, 23.8 и 90 МГц, для γ -Mg(BH₄)₂ в зависимости от T^{-1} .

Как видно из рисунка, скорость СРР проявляет частотно-зависимый пик вблизи комнатной температуры. Частотная зависимость скорости релаксации протона на НТ склоне значительно слабее, чем ожидаемая зависимость ω^{-2} . Эти особенности предполагают наличие широкого (очевидно, двухпикового) распределения частот перескоков атомов водорода. Для аппроксимации данных спин-решеточной релаксации в

окрестности пика $R_1^H(T)$ образца γ -Mg(BH₄)₂ нами была использована такая же модель с гауссовым распределением энергии активации, как для β -Mg(BH₄)₂. Результаты такой одновременной аппроксимации данных в диапазоне 230-320 К показаны сплошными линиями на рис. 7, получены следующие параметры: $\tau_0 = (1.4 \pm 0.4) \times 10^{-13}$ с, $\bar{E}_a = 276 \pm 5$ мэВ и $\Delta E_a = 19 \pm 4$ мэВ.

Экспериментальные данные для γ -фазы подтверждают присутствие дополнительного подвижного процесса, который дает малый частотно-зависимый вклад в скорость релаксации при низких температурах. Такой процесс с низкой энергией активации может соответствовать реориентации вокруг легкой оси второго порядка, примерно совпадающей с линией Mg – В – Mg.

Поведение скорости СРР, R_1^H , измеренной на трех резонансных частотах для аморфного $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, в зависимости от обратной температуры показано на рис. 8. Нужно отметить, что положение пика $R_1^H(T)$ для аморфного $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ значительно отличается от соответствующих положений для всех исследованных кристаллических фаз $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Для аморфного $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ максимум $R_1^H(T)$ при $\omega/2\pi = 14$ МГц наблюдается вблизи 190 К, в то время как максимумы $R_1^H(T)$ для кристаллических α -, β -, и γ -фаз на такой же частоте происходят вблизи температур 290 К, 120 К и 270 К, соответственно.

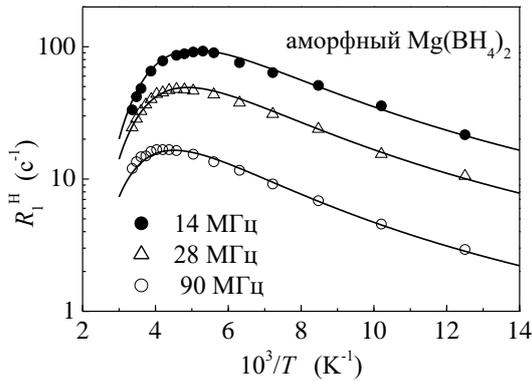


Рис. 8. ССРР ^1H , измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для аморфного $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ в зависимости от обратной температуры.

Это означает, что аморфная фаза $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ демонстрирует свою собственную особую динамику реориентаций BH_4 . Во-первых, обнаружено, что ВТ склон пика $R_1^H(T)$ более крутой, чем НТ склон. Во-вторых, частотная зависимость R_1^H на НТ склоне намного слабее, чем ожидаемая зависимость ω^{-2} . Эти особенности согласуются с наличием широкого распределения частот перескоков Н, что может быть ожидаемо для аморфной системы. Результаты одновременной аппроксимации данных моделью на основе гауссова распределения энергий активации показаны сплошными линиями на рис. 8. Соответствующие параметры аппроксимации, связанные с движением, равны: $\tau_0 = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-15}$ с, $\bar{E}_a = 234 \pm 9$ мэВ и $\Delta E_a = 100 \pm 10$ мэВ.

Температурные зависимости скоростей СРР протона R_1^H , измеренные на двух резонансных частотах для α - $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$, показаны на рис. 9. Из рисунка видно, что наблюдаемое поведение R_1^H для α - $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ отклоняется от предсказаний стандартной теории с одним типом движения, активированного

температурой. Действительно, НТ склон зависимости $\log R_1^H$ от T^{-1} демонстрирует скачкообразное изменение вблизи 250 К. Эта особенность под-

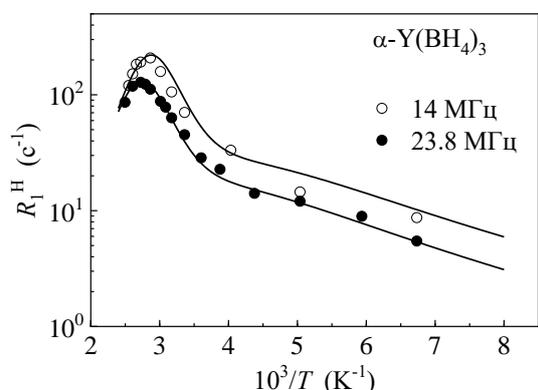


Рис. 9. ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для α -Y(BH₄)₃ в зависимости от T^{-1} .

тверждает сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных процессов с разными частотами прыжка и разными энергиями активации. Как и для борогидрида Mg(BH₄)₂, сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных прыжковых процессов в α -Y(BH₄)₃ может быть отнесено к линейной координации каждой группы BH₄ двумя атомами Y. Ожидается, что такая координация приведет к неэквивалентности реориентаций BH₄ вокруг осей второго порядка, параллельных и перпендикулярных линии Y – B – Y (смотрите рис. 5). Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных двухпиковой моделью показаны сплошными линиями на рис. 9. Максимум ССРР выше комнатной температуры обусловлен более медленным прыжковым процессом ($i = 2$), тогда как более быстрый прыжковый процесс ($i = 1$) ответственен за «хвост» R_1^H при более низких температурах. В результате этой аппроксимации получены следующие параметры движения: $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.9) \times 10^{-13}$ с, $\bar{E}_{a1} = 200 \pm 10$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 70 \pm 6$ мэВ и $\tau_{02} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-13}$ с, $\bar{E}_{a2} = 337 \pm 8$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 9 \pm 4$ мэВ. В реальной структуре α -Y(BH₄)₃, угол между атомами Y – B – Y равен 168.82°, и существуют два различных ближайших соседа Y – B с расстояниями 2.714 Å и 2.732 Å при комнатной температуре. Эти особенности могут быть отнесены к появлению некоторого распределения частот реориентации вокруг «легкой» оси. Другой фактор, который может вносить вклад в ширину распределения, является дополнительный прыжковый процесс с характерной промежуточной частотой. Такой процесс может быть представлен вращениями BH₄ вокруг оси третьего порядка (смотрите рис. 5).

В третий главе исследовано влияние замещения анионов галоидами и амидами на фазовые переходы, на реориентационное движение анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследована динамика анионов в биметаллических борогидридах.

Для всех исследованных твердых растворов LiBH₄-LiI с молярными отношениями 2:1, 1:1 и 1:2, температурные зависимости ССРР протона R_1^H

тверждает сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных процессов с разными частотами прыжка и разными энергиями активации. Как и для борогидрида Mg(BH₄)₂, сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных прыжковых процессов в α -Y(BH₄)₃ может быть отнесено к линейной координации каждой группы BH₄ двумя атомами Y. Ожидается, что такая координация приведет к неэквивалентности ре-

демонстрируют два пика. В качестве примера на рис. 10 показано поведение

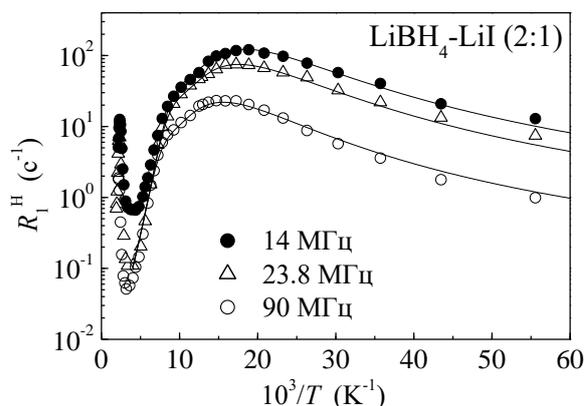


Рис. 10. ССРР протона, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ (2:1) в зависимости от обратной температуры.

группы BH_4 йодом позволяет нам зондировать реориентационное движение в гексагональной фазе в широком температурном диапазоне.

Наши результаты демонстрируют, что при низких температурах группы BH_4 в твердых растворах $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ реориентируются достаточно быстро. Действительно, для образца 2:1 максимум $R_1^H(T)$ на частоте $\omega/2\pi = 14$ МГц наблюдается вблизи 55 К, т.е., частота реориентационного прыжка τ^{-1} достигает значения $\omega \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ уже при этой температуре. Для образцов 1:1 и 1:2 максимумы $R_1^H(T)$ наблюдаются при более низких температурах (40 К и 33 К, соответственно, при $\omega/2\pi = 14$ МГц); следовательно, реориентационное движение в этих образцах более быстрое, чем в образце 2:1. Данные по $R_1^H(T)$ (рис. 10) демонстрируют «плечо» около 95 К. Это позволяет предположить, что температурная зависимость R_1^H для образца 2:1 может быть описана как суперпозиция двух частично перекрывающихся пиков. Похожее поведение $R_1^H(T)$ также наблюдается для образцов 1:1 и 1:2, хотя для этих образцов «плечо» выражено слабее. Результаты одновременной аппроксимации данных для образца 2:1 двухпиковой моделью показаны сплошными линиями на рис. 10. Видно, что эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные в широком диапазоне температур и резонансных частот. В результате этой аппроксимации получены параметры движения: $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ с}$, $\bar{E}_{a1} = 53 \pm 4 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a1} = 19 \pm 3 \text{ мэВ}$ и $\tau_{02} = (3.9 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ с}$, $\bar{E}_{a2} = 104 \pm 7 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a2} = 14 \pm 5 \text{ мэВ}$. Похожий подход, основанный на одновременной аппроксимации данных двухпиковой моде-

ССРР протона, измеренное на трех резонансных частотах для образца 2:1. Сравнивая данные $R_1^H(T)$ для $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ с данными для чистого соединения LiBH_4 (рис. 1 и 2), мы можем сделать вывод, что основной НТ максимум возникает из-за реориентационного движения групп BH_4 , в то время как слабый ВТ максимум скорости релаксации вызван диффузией ионов Li на большие расстояния. Стабилизация ВТ фазы LiBH_4 путем замещения

лю, был использован для образцов 1:1 и 1:2. Для образца 1:1 получены следующие параметры движения: $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.6) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a1} = 39 \pm 4$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 11 \pm 3$ мэВ и $\tau_{02} = (6.9 \pm 0.8) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a2} = 57 \pm 8$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 13 \pm 5$ мэВ. Для образца 1:2, параметры движения равны: $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.7) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a1} = 33 \pm 4$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 11 \pm 3$ мэВ и $\tau_{02} = (5.9 \pm 0.9) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a2} = 49 \pm 7$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 13 \pm 5$ мэВ. Локальное окружение группы ВН_4 в гексагональной структуре LiВН_4 показано на рис. 11. Ось c ориентирована вертикально. Для реориентаций

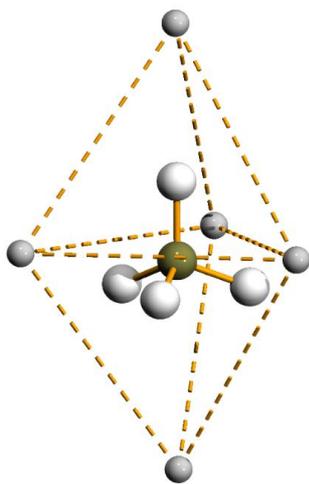


Рис. 11. Окружение атомами Li группы ВН_4 в гексагональной фазе LiВН_4 . Ось c ориентирована вертикально.

ВН₄ в ВТ фазе LiВН_4 предположен реориентационный механизм, описываемый вращением вокруг оси третьего порядка параллельно гексагональной оси c и прыжковые обмены между вращающимися атомами Н и оставшимся осевым атомом Н через соответствующие ориентации вокруг оси второго и/или третьего порядков. На основе этих результатов мы можем отнести более быстрый прыжковый процесс, выведенный из ЯМР на протонах в твердых растворах $\text{LiВН}_4\text{-LiI}$, к вращению вокруг главной оси третьего порядка, в то время как более медленный прыжковый процесс может быть приписан к прыжковым обменам с осевым атомом водорода. Наблюдаемое уменьшение средних энергий активации при увеличении содержания йода в твердых растворах $\text{LiВН}_4\text{-LiI}$ может быть качественно объяснено увеличением параметров решетки. Ожидается, что это приводит к ослаблению взаимодействий Н – Li и к более низким барьерам для реориентаций.

Температурные зависимости ССРР протона, измеренные для разных твердых растворов $\text{LiВН}_4\text{-LiI}$ в области ВТ максимума на частоте $\omega/2\pi = 23.8$ МГц, показаны на рис. 12. Для всех исследованных образцов амплитуда ВТ максимума R_1^H намного меньше, чем амплитуда НТ пика (смотрите рис. 10). Эта особенность позволяет соотнести ВТ пик R_1^H с диффузией лития на большие расстояния. Действительно, диполь-дипольное взаимодействие $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ (модулируется прыжками ионов Li) для $\text{LiВН}_4\text{-LiI}$ на порядок величины слабее, чем диполь-дипольные взаимодействия $^1\text{H} - ^1\text{H}$ и $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ (модулируются реориентациями ВН_4). Как видно из рис. 12, ВТ максимум R_1^H сдвигается к более высоким температурам при повышении содержания йода. Отметим, что положение пика R_1^H , обусловленное диффузией Li в ВТ

фазе чистого LiBH_4 ($T=419$ К на частоте $\omega/2\pi = 23.8$ МГц, показано вертикальным штрихом на рис. 12), также согласуется с этой тенденцией. Эти результаты демонстрируют, что частота диффузионных прыжков ионов лития τ_d^{-1} уменьшается при повышении концентрации Γ . Температурные зависимости ССРР ${}^7\text{Li}$, R_1^{Li} , измеренные на частоте 28 МГц, для всех исследованных образцов также демонстрируют два пика. Однако оказывается, что в отличие от релаксации на ${}^1\text{H}$ и ${}^{11}\text{B}$, амплитуда НТ пика R_1^{Li} меньше, чем амплитуда ВТ пика R_1^{Li} . Эта особенность

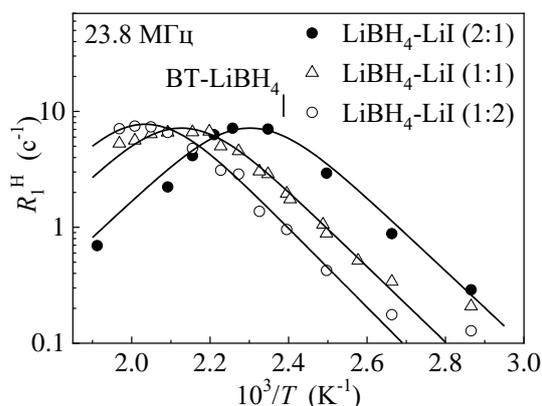


Рис. 12. Скорости СРР протона, измеренные на частоте 23.8 МГц, для твердых растворов $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ (2:1, 1:1 и 1:2) в зависимости от T^{-1} в области ВТ максимума $R_1^H(T)$.

также позволяет соотнести ВТ пик с диффузией ионов Li на большие расстояния. Действительно, ожидается, что реориентационное движение групп BH_4 модулирует только малую часть диполь-дипольного взаимодействия ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$, в то время как диффузия на большие расстояния должна приводить к полной модуляции диполь-дипольных взаимодействий ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$, ${}^7\text{Li} - {}^{11}\text{B}$, ${}^7\text{Li} - {}^{129}\text{I}$ и ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$. Одновременные аппроксимации экспериментальных данных с помощью модели БПП дали следующие параметры: для образца 2:1 $\tau_{d0} = 3.1 \times 10^{-16}$ с, $E_a^d = 0.63$ эВ, для образца 1:1 $\tau_{d0} = 7.1 \times 10^{-16}$ с, $E_a^d = 0.65$ эВ и для образца 1:2 $\tau_{d0} = 7.1 \times 10^{-16}$ с, $E_a^d = 0.68$ эВ. Результаты этих одновременных аппроксимаций показаны сплошными линиями на рис. 12. Для ВТ фазы LiBH_4 энергия активации диффузии Li равна 0.56 эВ. Таким образом, энергия активации диффузии лития возрастает при увеличении содержания йода. При высоких концентрациях йода увеличение расстояний между позициями Li уменьшит вероятность прыжков Li .

Поведение скоростей СРР протона, измеренное на трех резонансных частотах для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, показано на рис. 13. Как видно из рисунка, температурные зависимости скорости СРР ${}^1\text{H}$, R_1^H , демонстрируют два пика. Присутствие двух хорошо разделенных пиков $R_1^H(T)$ означает сосуществование, по крайней мере, двух типов атомного движения с сильно различающимися характерными частотами перескоков. Максимум $R_1^H(T)$ в области

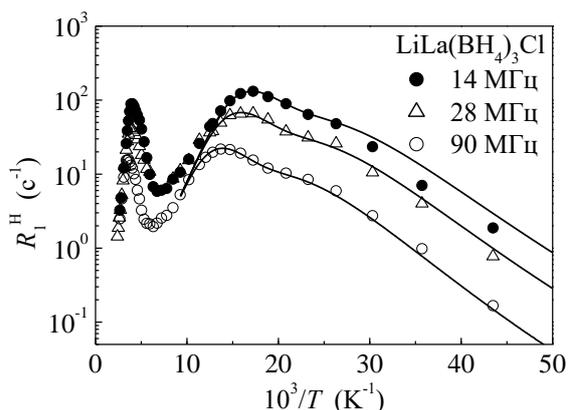


Рис. 13. ССРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ в зависимости от обратной температуры. Диапазон температур экспериментальных данных находится в интервале 23 – 418 К.

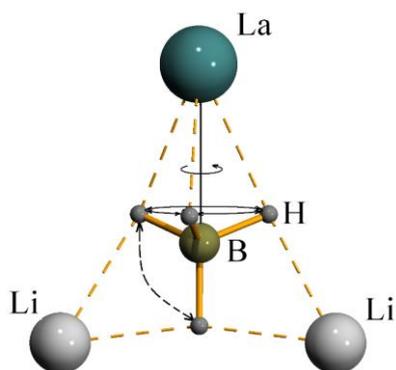


Рис. 14. Схематичный обзор координационного окружения групп BH_4 в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$. Связи В-Н показаны сплошными столбиками, а связи La – Н и Li – Н показаны прерывистыми линиями. Локальная ось третьего порядка группы BH_4 ориентирована вертикально. Сплошной линией со стрелкой показан предполагаемый реориентационный процесс, штриховая линия со стрелками относится к более медленному процессу.

НТ пика для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ при $\omega/2\pi = 14$ МГц наблюдается вблизи 58 К. Релаксационные данные, представленные на рис. 13, демонстрирует «плечо» вблизи 45 К, что предполагает существование, по крайней мере, двух НТ процессов с разными средними частотами перескоков. Следовательно, для описания НТ данных R_1^H мы будем использовать двухпиковую модель. Как видно из этого рисунка, экспериментальные данные на трех резонансных частотах удовлетворительно описываются с помощью

одного набора параметров. В результате аппроксимации получены параметры амплитуды: $\Delta M_1 = 2.3 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ и $\Delta M_2 = 5.1 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$, и соответствующие параметры движения: $\tau_{01} = (5.1 \pm 0.9) \times 10^{-14} \text{ c}$, $\bar{E}_{a1} = 41 \pm 5 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a1} = 7 \pm 2 \text{ мэВ}$, $\tau_{02} = (5.5 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ c}$, $\bar{E}_{a2} = 50 \pm 3 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a2} = 6 \pm 2 \text{ мэВ}$.

Локальное окружение группы BH_4 в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ схематично показано на рис. 14. Тетраэдр BH_4 скоординирован одним атомом La через плоскость и тремя позициями Li через ребра. Однако только 2/3 пригодных позиций Li случайно заняты ионами лития. На рис. 14 представлена наиболее вероятная конфигурация с двумя самыми близкими соседями ионов Li, но нужно помнить, что действительное число самых ближайших соседей ионов Li может изменяться от одной группы BH_4 к другой. При таком локальном окружении предполагается, что самая вероятная «легкая» ось реориентации – это ось третьего порядка,

направленная вдоль линии La – В. Действительно, вращение группы BH_4 вокруг этой оси третьего порядка не разрывает какие-либо связи La – Н и,

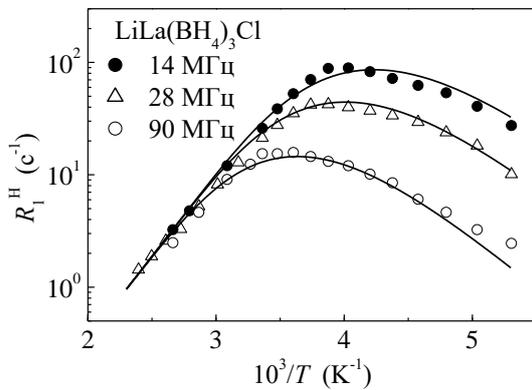


Рис. 15. ССРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ в зависимости от T^{-1} в районе ВТ пика $R_1^H(T)$. Данные показаны в температурном диапазоне 189 – 418 К.

так как верхушечный атом Н не движется, то происходит разрыв только половины связей Li – Н. Низкие значения \bar{E}_{a1} и \bar{E}_{a2} означают, что связи Li – Н слабые, но движение групп BH_4 в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ вокруг оси 3 порядка не может рассматриваться как «свободное» вращение. Разумно предположить, что два прыжковых процесса, вносящих вклад в НТ пик $R_1^H(T)$, относятся к реориентациям вокруг оси третьего порядка групп BH_4 , имеющих двух или одного самого ближайшего соседа атома Li. Первый случай нужно отнести к более медленному процессу, а второй – к более быстрому.

Расширенный вид данных $R_1^H(T)$ в области ВТ пика показан на рис.

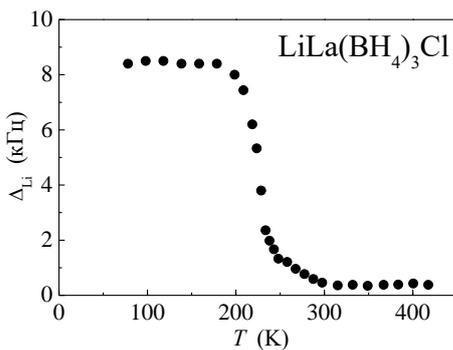


Рис. 16. Температурная зависимость ширины (ПШПВ) центральной линии ЯМР ${}^7\text{Li}$, измеренной на частоте 28 МГц, для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$.

Общие особенности наблюдаемого поведения $R_1^H(T)$ в этом диапазоне являются типичными для пика, возникающего из такого же типа атомного движения. Может ли этот пик возникнуть от трансляционной диффузии ионов Li? Чтобы ответить на этот вопрос, мы, прежде всего, обсудим поведение ширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$, $\Delta\nu_{\text{Li}}$. На рис. 16 показана температурная зависимость ширины центральной линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$. Наблюдаемое сильное сужение этой линии выше 200 К согласуется с началом прыжкового движения на частотной шкале $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$. Значение ν_{Li} в области ВТ плато (0.38 кГц) значительно меньше, чем ожидаемая ширина линии ($\sim 1.4 \text{ кГц}$) для диполь-ди-

так как верхушечный атом Н не движется, то происходит разрыв только половины связей Li – Н. Низкие значения \bar{E}_{a1} и \bar{E}_{a2} означают, что связи Li – Н слабые, но движение групп BH_4 в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ вокруг оси 3 порядка не может рассматриваться как «свободное» вращение. Разумно предположить, что два прыжковых процесса, вносящих вклад в НТ пик $R_1^H(T)$, относятся к реориентациям вокруг оси третьего порядка групп BH_4 , имеющих двух или одного самого бли-

полного вклада ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ во второй момент «жесткой решетки». Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ усредняется в области ВТ плато; это может происходить только в случае диффузии ионов Li на большие расстояния. Для того же подвижного процесса ожидается, что максимум скорости СРР появится при более высоких температурах, чем сужение ширины линии; таким образом, положение ВТ пика $R_1^H(T)$ (~ 250 К при 14 МГц) демонстрирует, что этот пик может возникнуть от диффузии Li. Однако, амплитуда этого пика слишком высокая, чтобы происходить только от диффузии Li. Полная модуляция этого взаимодействия ${}^1\text{H} - {}^7\text{Li}$, обусловленная диффузией Li, привела бы к величине максимума R_1^H 15 с^{-1} на частоте 14 МГц. Измеренное значение максимума R_1^H для ВТ пика (89 с^{-1} на 14 МГц) значительно выше, чем значение, оцененное для диффузии Li. Таким образом, мы можем сделать вывод, что ВТ пик $R_1^H(T)$ для $\text{LiLa}(\text{ВН}_4)_3\text{Cl}$ возникает от объединенного эффекта, по крайней мере, двух подвижных процессов, происходящих на такой же частотной шкале: диффузия иона Li и другой процесс, связанный с перескоками водорода. Более вероятно, перескоки водорода – это медленные реориентации, ведущие к обмену между атомами H, координированные атомами La в плоскости тетраэдра ВН_4 , и оставшегося верхушечного атома H. Этот процесс схематично показан штриховой линией со стрелками на рис. 14. Вероятно, что для $\text{LiLa}(\text{ВН}_4)_3\text{Cl}$ более медленные реориентации ВН_4 и перескоки Li могут быть коррелированы. На основе наших данных невозможно однозначно сделать вывод, какой тип движения (реориентации или прыжки Li) являются первичной движущей силой. Однако считается, что в рамках механизма «гребного колеса» реориентационное движение инициирует перескоки катиона. В нашем случае можно также предположить, что определенное опрокидывание тетраэдра ВН_4 способствует перескокам соседнего иона Li в самую ближайшую вакантную позицию. Результаты одновременной аппроксимации данных $R_1^H(T)$ стандартной моделью на трех резонансных частотах в диапазоне 189 – 418 К показаны сплошными линиями на рис. 15. Параметры движения, полученные в результате этой аппроксимации, равны: $\tau_{03} = (2.1 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ с}$, $\bar{E}_{a3} = 264 \pm 8 \text{ мэВ}$ и $\Delta E_{a3} = 31 \pm 5 \text{ мэВ}$. Эта модель удовлетворительно описывает основные особенности данных в широком диапазоне температур и резонансных частот, однако аппроксимация не является совершенной. Это может быть отнесено к тому, что модель не может точно учесть диффузионные перескоки Li, τ_d^{-1} , средняя частота которых может не совпадать с частотой перескока водорода τ_3^{-1} .

Данные зависимости ССРР на ядре ${}^7\text{Li}$ также демонстрируют максимум при температуре 300 К. Грубая оценка энергии активации E_a^d диффузии Li , по ВТ склону пика скорости СРР ${}^7\text{Li}$, дает $E_a^d \approx 0.30$ эВ. Это значение близко к \bar{E}_{a3} более медленного реориентационного процесса для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$. Грубая оценка частоты перескоков Li , τ_d^{-1} , для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ полученная при температуре максимума R_1^{Li} (~ 297 К на частоте 28 МГц) дает значение $\tau_d^{-1}(297 \text{ К}) \approx 1.8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Расстояние L между самыми ближайшими соседними $12d$ позициями, которые занимают ионы лития в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, равняется 4.17 \AA . Пренебрегая какими-либо корреляциями в прыжковом движении, коэффициент диффузии ионов Li может быть оценен как $D(297 \text{ К}) = L^2 \tau_d^{-1}(297 \text{ К})/6 \approx 5.2 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Мы можем оценить ионную проводимость σ из уравнения Эйнштейна-Нернста: $\sigma = nD(Ze)^2/k_{\text{B}}T$, где n – число носителей заряда на единичный объем, а Ze – электрический заряд носителя. Используя параметр решетки $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ и принимая во внимание, что ионы Li занимают $2/3$ доступных $12d$ позиций, мы находим, что $n = 4.88 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma(297 \text{ К}) \approx 2 \times 10^{-3} \text{ См/см}$. Измеренная проводимость при комнатной температуре $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ равняется $2.3 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ и на порядок величины ниже. Это можно объяснить тем, что измерения проводимости были выполнены на таблетках, содержащих $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ и непроводящий LiCl , и поэтому теоретически определенную плотность носителей невозможно достичь.

Образцы $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приготовлены механоактивацией. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу соединение $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ имеет кубическую фазу (пространственная группа $I-43m$), а образец с $X = \text{Br}$ содержит кубическую фазу $\text{LiLa}(\text{BH}_4)\text{Br}$ (пространственная группа $I-43m$), LaBr_3 ($P6_3/m$) и твердый раствор $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.06}\text{Br}_{0.94}$ ($P6_3mc$); образец с $X = \text{I}$ содержит кубическую фазу $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ ($I-43m$), LaI_3 ($Ccmm$) и твердый раствор $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.29}\text{I}_{0.71}$ ($P6_3mc$). Оба образца могут также содержать некоторую долю LiBH_4 в аморфной (или нанокристаллической) форме.

Температурная зависимость ССРР ${}^1\text{H}$, R_1^{H} , как для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ так и для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ демонстрирует два максимума. Похожее поведение R_1^{H} наблюдалось для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ (смотрите рис. 13). На рис. 17 показано поведение скоростей СРР протона на двух резонансных частотах в области НТ пика. Сравнение с данными соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ (рис. 18) свидетель-

ствуется, что этот пик возникает из самого быстрого реориентационного про-

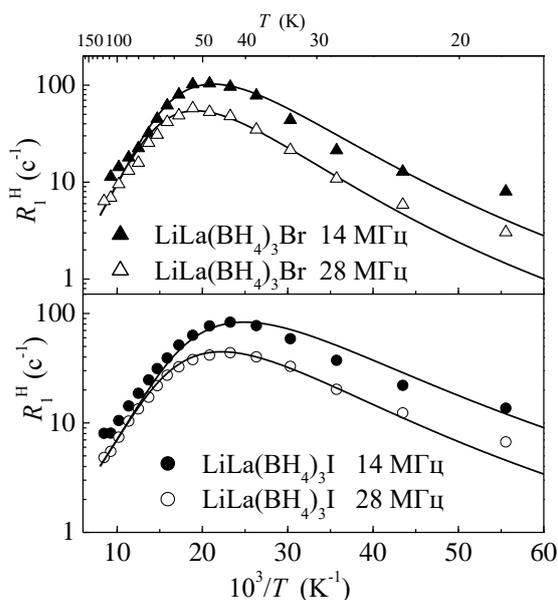


Рис. 17. Скорости СРР ^1H на частотах 14 и 28 МГц в зависимости от T^{-1} для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ в НТ области.

ные аппроксимированы моделью с распределением энергий активации. Ре-

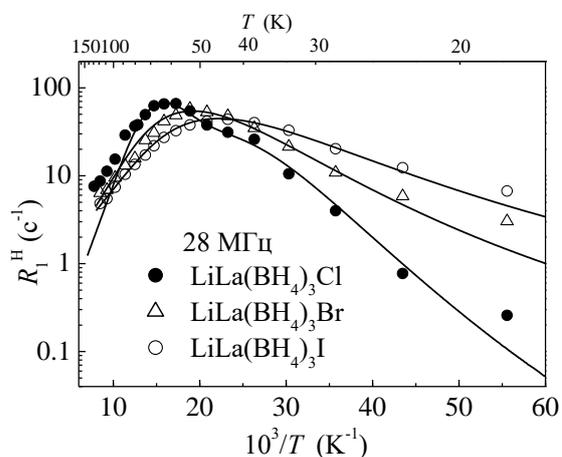


Рис. 18. Скорости СРР ^1H , измеренные на частоте 28 МГц в зависимости от T^{-1} для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в НТ области.

выше 120 К, показано на рис. 19; для сравнения на рисунке также представ-
лены данные для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ и LiBH_4 (23.8 МГц). Как видно из рис. 19,
положение пика релаксации ^1H как для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$, так и для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$
в промежуточном температурном интервале близко к положению пика для

процесса, связанного с вращениями BH_4 вокруг оси 3 порядка, парал-
лельно линии La – В. Очевидно, что для образцов на основе Br и I
 $R_1^H(T)$ в НТ области в основном определяется вкладами от главных
кубических фаз $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$. Как и для соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$,
эта особенность может быть связа-
на со специфическим координа-
ционным окружением групп BH_4
(рис. 14). Из рис. 18 видно, что при
увеличении ионного радиуса гало-
гена положение пика сдвигается к
более низким температурам; это
означает, что реориентационное
движение групп BH_4 становится
быстрее. Экспериментальные дан-

результаты этих одновременных ап-
проксимаций для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и
 $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ показаны сплошными
линиями на рис. 17; получены со-
ответствующие параметры дви-
жения: $\tau_0 = (8.5 \pm 0.6) \times 10^{-12}$ с, $\bar{E}_a = 28 \pm 5$ мэВ и $\Delta E_a = 7 \pm 2$ мэВ для
 $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\tau_0 = (1.8 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
с, $\bar{E}_a = 21 \pm 5$ мэВ и $\Delta E_a = 6 \pm 2$
мэВ для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$.

Поведение скоростей СРР
протона, измеренных на частоте
28 МГц для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и
 $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ при температурах

LiBH₄ (это особенно хорошо видно для образца на основе Br). Следовательно, мы можем предположить, что данные скорости релаксации протона в этом диапазоне температур определяются вкладами от дополнительных фаз (твердые растворы Li(BH₄)_{1-y}X_y и/или аморфный LiBH₄, смотрите выше). Результаты одновременной аппроксимации двухпиковой моделью исследованных образцов показаны сплошными линиями на рис. 19. В результате одновременной аппроксимации на двух частотах получены следующие параметры, связанные с движением, для LiLa(BH₄)₃Br: $\bar{E}_{a1} = 155 \pm 8$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 8 \pm 2$ мэВ, $E_{a2} = 224 \pm 5$ мэВ, $\tau_{01} = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ с и $\tau_{02} = (3.1 \pm 0.4) \times 10^{-14}$ с. Для LiLa(BH₄)₃I получены следующие параметры: $\bar{E}_{a1} = 154 \pm 8$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 26 \pm 4$ мэВ, $E_{a2} = 190 \pm 5$ мэВ, $\tau_{01} = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ с и $\tau_{02} = (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}$ с. Для LiLa(BH₄)₃Cl данные ССРР протона выше 190 К описаны на основе однопиковой модели с гауссовым распределением энергий активации. Для LiLa(BH₄)₃Cl получены следующие параметры аппроксимации: $E_a = 264 \pm 8$ мэВ, $\Delta E_a = 31 \pm 5$ мэВ и $\tau_0 = (2.1 \pm 0.6) \times 10^{-14}$ с. Для LiBH₄ данные скорости СРР протона описаны на основе двухпиковой модели без распределения и получены параметры аппроксимации: $E_{a1} = 182 \pm 3$ мэВ, $E_{a2} = 251 \pm 4$ мэВ, $\tau_{01} = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-14}$ с и $\tau_{02} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-15}$ с. На основе полученных результатов мы не можем сделать вывод о существовании более медленного

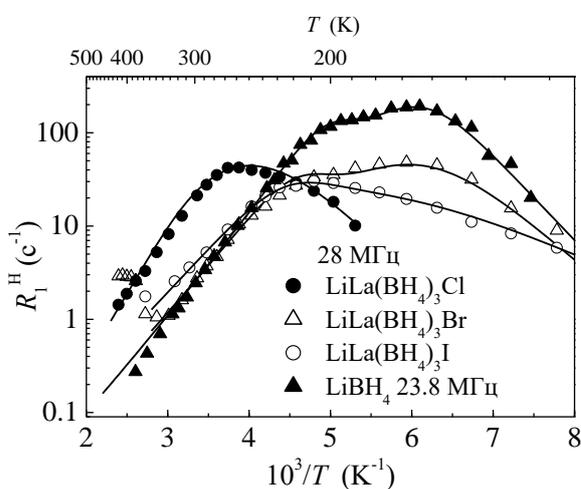


Рис. 19. Скорости СРР протона, измеренные на частоте 28 МГц в зависимости от T^{-1} для LiLa(BH₄)₃X, X = Cl, Br, I и на частоте 23.8 МГц для LiBH₄ при температурах выше 120 К.

линии, представляет диффузию на большие расстояния.

реориентационного процесса групп BH₄ в основных кубических фазах LiLa(BH₄)₃Br и LiLa(BH₄)₃I (подобно процессу, обнаруженному для соединения LiLa(BH₄)₃Cl).

Температурная зависимость ширины центральной линии ЯМР ⁷Li для LiLa(BH₄)₃X (X = Br, I) также демонстрирует сужение линии в температурном интервале (~220 – 230 К), как и для LiLa(BH₄)₃Cl. Это свидетельствует о том, что прыжковое движение Li⁺, ответственное за наблюдаемое сужение

Поведение R_{1F}^{Li} в зависимости от обратной температуры показано на

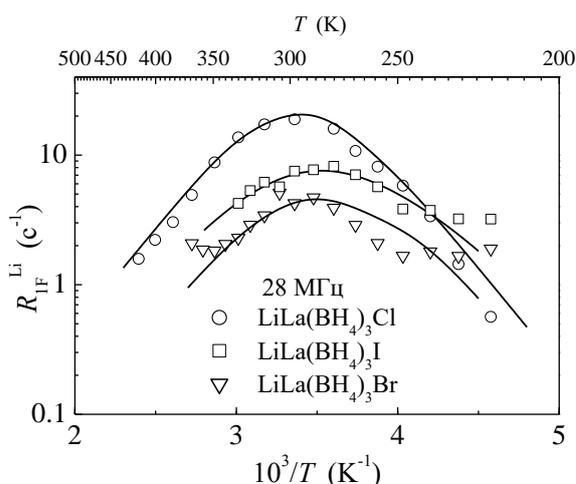


Рис. 20. Быстрые компоненты ССРР ${}^7\text{Li}$, измеренные на частоте 28 МГц для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br и I , в зависимости от T^{-1} .

линии на рис. 20 представляют аппроксимации данных этой моделью. Параметры соответствующие движению для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ равны: $E_a^d = 300 \pm 6$ мэВ и $\tau_{d0} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-14}$ с. Для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ получены параметры: $E_a^d = 285 \pm 5$ мэВ и $\tau_{d0} = (5.2 \pm 0.2) \times 10^{-14}$ с, а для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$: $E_a^d = 262 \pm 4$ мэВ и $\tau_{d0} = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-13}$ с. Полученные результаты демонстрируют, что энергии активации диффузии лития уменьшаются с увеличением ионного радиуса галогена. Нужно отметить, что значения этих энергий активаций близки к значениям, полученным из измерений ионной проводимости: 307 мэВ ($\text{X} = \text{Cl}$), 272 мэВ ($\text{X} = \text{Br}$) и 269 мэВ ($\text{X} = \text{I}$). Из-за присутствия дополнительных фаз, содержащих Н в наших образцах $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$, мы не можем сделать однозначные выводы, касающиеся динамического взаимодействия между реориентациями BH_4 и диффузионными перескоками Li^+ в этих соединениях. Однако, сходство их динамических свойств со свойствами $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ предполагает, что такое взаимодействие вероятно.

Серия соединений $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ (где M – это щелочной металл), приготовленные реакцией твердый $M\text{BH}_4$ с жидким $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ сохраняют высокую весовую плотность Н (для легких металлов). В этих соединениях $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ играет роль комплексного аниона. При комнатной температуре $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ имеет моноклинную структуру (пространственная группа $C2/c$) и разлагается примерно при 363 К. Соединения $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ и $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ имеют орторомбическую структуру (пространственная группа $Fddd$), а температуры разложения составляют примерно 433 К. При нагреве

рис. 20; для сравнения включены данные соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$. Как видно из рис. 20, положение максимума скорости релаксации сдвигается к более низким температурам при увеличении ионного радиуса галогена. Этот сдвиг максимума R_{1F}^{Li} подтверждает, что частота прыжка Li^+ слегка возрастает от $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ к $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$.

Для аппроксимации данных R_{1F}^{Li} вблизи пика скорости релаксации мы использовали модель БПП [8]. Сплошные ли-

Cs[Al(BH₄)₄] переходит из НТ фазы (структура которой еще не определена) в ВТ тетрагональную фазу (пространственная группа *I4₁/amd*) при 358 К, и эта фаза начинает разлагаться примерно при 423 К.

Поведение скоростей СРР протона R_1^H , измеренных на трех резонансных частотах для Na[Al(BH₄)₄],

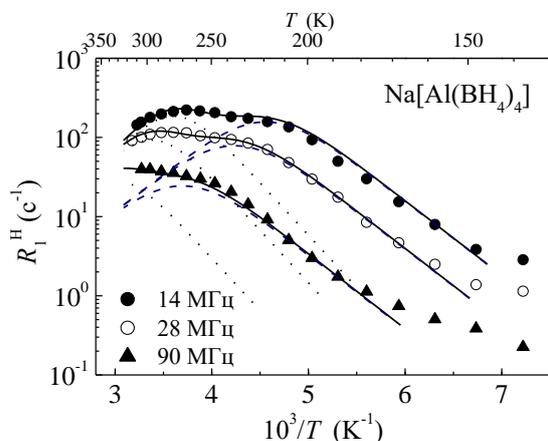


Рис. 21. ССРР протона, измеренные на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14, 28$ и 90 МГц для Na[Al(BH₄)₄], в зависимости от T^{-1} .

показано на рис. 21. Восстановление намагниченности ¹H выше 190 К хорошо описывается функцией с одной экспонентой; однако ниже этой температуры обнаружены значительные отклонения от одноэкспоненциального восстановления. Анализ данных при $T < 190$ К показал, что восстановление намагниченности ¹H в этом диапазоне можно удовлетворительно аппроксимировать суммой двух экспонент. Точки на рис. 21

при $T < 190$ К соответствуют более медленной компоненте релаксации, которая имеет доминирующую амплитуду. Более быстрая компонента релаксации для нашего образца Na[Al(BH₄)₄] может быть отнесена к остаточной фазе NaBH₄. Результаты аппроксимации данных двухпиковой моделью в интервале температур 148 – 315 К показаны сплошными линиями на рис. 21. Получены параметры движения: $\tau_{01} = 6.0(5) \times 10^{-13}$ с, $E_{a1} = 186(7)$ мэВ (для быстрого реориентационного процесса) и $\tau_{02} = 1.9(2) \times 10^{-13}$ с, $E_{a2} = 262(9)$ мэВ (для медленного реориентационного процесса). В соединении Na[Al(BH₄)₄] все группы BH₄ координированы примерно линейно (смотрите рис. 5 для α -Mg(BH₄)₂), хотя углы Al – В – Na отклоняются от идеальных 180° значений. Ось симметрии второго порядка параллельная линии Al – В – М представляет «легкую» ось, соответствующую самым низшим энергетическим барьерам для реориентаций BH₄ и самым быстрым движениям. Реориентации вокруг двух других осей второго порядка (перпендикулярных линии Al – В – М) и/или осей третьего порядка должны соответствовать более высоким энергетическим барьерам и более медленному движению.

Общие особенности поведения скоростей СРР протона для K[Al(BH₄)₄], Rb[Al(BH₄)₄] и Cs[Al(BH₄)₄] похожи. Обнаружено, что, как и для Na[Al(BH₄)₄], восстановление ядерной намагниченности ¹H в этих соединениях отклоняется от одноэкспоненциального поведения при низких температурах (ниже примерно 240 К, 208 К и 228 К для $M = K, Rb$ и Cs ,

соответственно). В НТ области восстановление удовлетворительно описы-

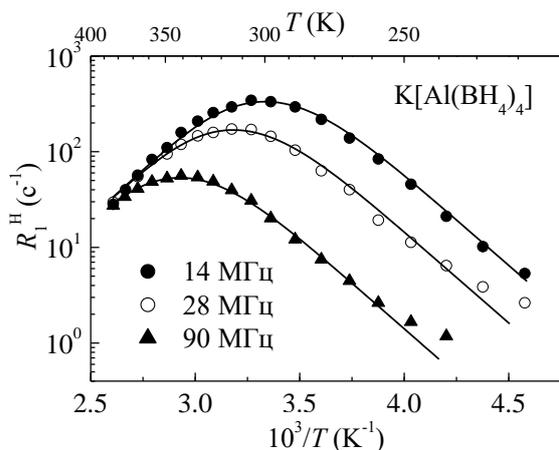


Рис. 22. Скорости СРР, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц для $K[Al(BH_4)_4]$ в зависимости от T^{-1} .

ных по $R_1^H(T)$ проводилась путем одновременной вариации параметров, связанных с движением и амплитудой, на трех резонансных частотах одновременно. Результаты таких одновременных аппроксимаций для $K[Al(BH_4)_4]$ показаны сплошными линиями на рис. 22. Значения энергий активации и дисперсии ΔE_a имеют следующие значения: 393(6) мэВ и 17(2) мэВ для $K[Al(BH_4)_4]$, 360(5) мэВ и 30(4) мэВ для $Rb[Al(BH_4)_4]$, 353(5) мэВ и 14(1) мэВ для $Cs[Al(BH_4)_4]$. Некоторое распределение частот реориентационных перескоков для $K[Al(BH_4)_4]$, $Rb[Al(BH_4)_4]$ и $Cs[Al(BH_4)_4]$ можно ожидать из-за треугольной координации (в виде буквы Т) групп BH_4 в этих соединениях. В этом случае не существует «легкой» реориентационной оси, и можно ожидать появления более чем двух вращательных процессов с различными частотами.

Термическая стабильность соединений $M[Al(BH_4)_4]$ изменяется немонотонно в зависимости от радиуса катиона, и максимальная температура разложения T_{dec} наблюдается для $M = K$ и Rb . Более того, можно проследить некоторую корреляцию между поведением энергии активации и температурой разложения, T_{dec} . На рис. 23 показаны как E_a , так и T_{dec} в зависимости от радиуса катиона R_M , и на этом рисунке также включены данные по темпера-

вается суммой двух экспоненциальных функций. Быстрая (слабая) компонента скорости релаксации может быть отнесена к остаточным фазам MBH_4 ; эта компонента демонстрирует пик в окрестности 130 К, 120 К и 100 К для $M = K, Rb$ и Cs , соответственно, как в соответствующих соединениях MBH_4 . В качестве примера на рис. 22 показаны скорости релаксации для $K[Al(BH_4)_4]$ в зависимости от обратной температуры. Аппроксимация экспериментальных дан-

туре разложения борогидрида $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$. Значения R_M – это «эффективный ионный радиус», для наблюдаемых координационных окружений

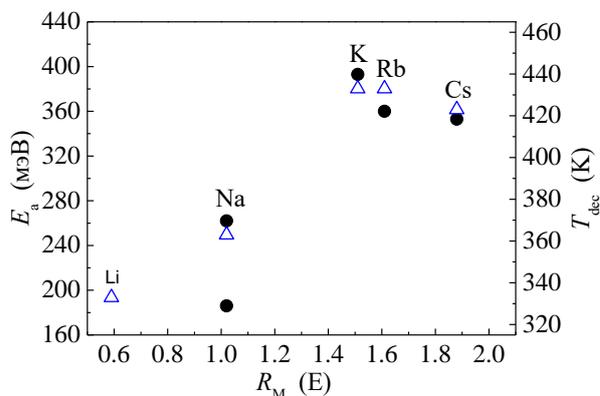


Рис. 23. Энергии активации реориентаций BH_4 (сплошные кружки, левая шкала) и температуры разложения (треугольники, правая шкала) для $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ в зависимости от радиуса катиона.

$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ наблюдается в окрестности 70 К при $\omega/2\pi = 14$ МГц. Сплошными линиями на рис. 24 показаны результаты одновременной аппроксимации

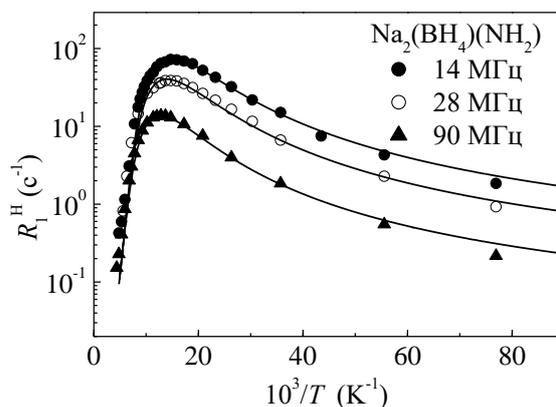


Рис. 24. ССРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном диапазоне 13–209 К.

экспериментальных данных в диапазоне 13 – 190 К моделью с гауссовым распределением энергий активации. В результате этой аппроксимации получены значения параметров движения: $\tau_{01} = (6.5 \pm 0.9) \times 10^{-15}$ с, $\bar{E}_{a1} = 74 \pm 7$ мэВ и $\Delta E_{a1} = 29 \pm 5$ мэВ. ВТ пик $R_1^H(T)$ для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ (рис. 25) можно представить как суперпозицию двух частично перекрывающихся пиков. Таким образом, мы должны предположить наличие, по крайней мере, двух прыжковых процессов, вносящих вклад в наблюдаемое по-

ведение R_1^H в ВТ области. Два прыжковых процесса Н могут соответствовать двум типам реориентаций BH_4 или одному типу реориентаций BH_4 и катионов M в $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ группами BH_4 (тетраэдрическая для Li, октаэдрическая для Na, 4+4 для K и Rb и 4+8 для Cs). Из рис. 23 видно, что поведение E_a в зависимости от радиуса катиона имеет сходство с поведением T_{dec} . Возможные физические причины этой эмпирической корреляции предстоит еще прояснить.

предстоит еще прояснить. На рисунках 24 и 25 представлены температурные зависимости скоростей СРР протона, измеренные на трех резонансных частотах для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в НТ и ВТ областях. НТ пик $R_1^H(T)$ для

ВТ пик $R_1^H(T)$ для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ (рис. 25) можно представить как суперпозицию двух частично перекрывающихся пиков. Таким образом, мы должны предположить наличие, по крайней мере, двух прыжковых процессов, вносящих вклад в наблюдаемое по-

одному типу реориентаций NH_2 . Подвижные параметры двух процессов,

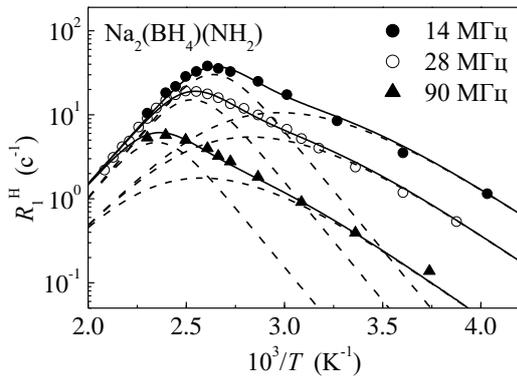


Рис. 25. ССРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном диапазоне 248–480 К.

ли трансляционная диффузия ионов Na^+ на шкале частот ЯМР, мы измерили

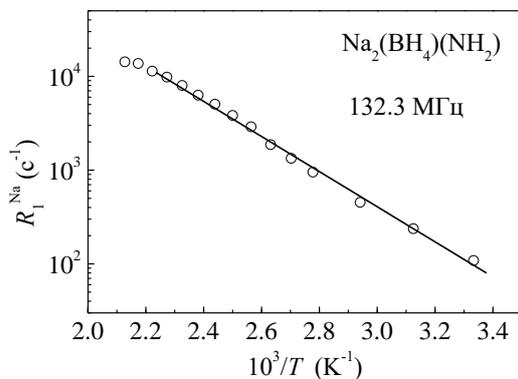


Рис. 26. ССРР ^{23}Na , измеренная на частоте 132.3 МГц, для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в зависимости от обратной температуры.

сти $R_1^{\text{Na}}(T)$ в ВТ области определяется трансляционной диффузией ионов Na^+ , в качественном согласии с измерениями ионной проводимости. Такой вывод также поддерживается данными по интенсивности флуктуаций ГЭП на ядрах ^{23}Na . Прыжки Na^+ могут вносить большой вклад в измеренную скорость СРР квадрупольного ядра ^{23}Na , если каждый прыжок изменяет направление главной оси ГЭП на позициях Na. Аксиальная симметрия позиций Na в $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ подтверждает, что перескоки Na^+ между самыми

вносящих вклад в ВТ пик, будут обозначены индексами $i = 2$ (для более быстрого процесса) и $i = 3$ (для более медленного процесса). Таким образом, для параметризации данных $R_1^H(T)$ в ВТ области мы будем использовать двухпиковую модель с гауссовым распределением энергий активации для одного из пиков. В результате этой аппроксимации получены параметры $\tau_{02} = (1.3 \pm 0.4) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a2} = 340 \pm 9$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 32 \pm 6$ мэВ, $\tau_{03} = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-16}$ с и $E_{a3} = 559 \pm 7$ мэВ.

Чтобы выяснить, наблюдается ли температурные зависимости скорости СРР ^{23}Na на частоте $\omega/2\pi = 132.3$ МГц при $T \geq 300$ К (рис. 26). Восстановление ядерной намагниченности ^{23}Na хорошо описывается одноэкспоненциальной функцией на всем исследованном температурном диапазоне (300–470 К). Как видно из рисунка, скорость СРР ^{23}Na , R_1^{Na} , сильно возрастает с повышением температуры. Таким образом, поведение R_1^{Na} в ВТ области отличается от поведения R_1^H (смотрите рис. 25). Характер зависимости

ближайшими соседними позициями должны сопровождаться вращениями на угол $\pi/2$ осей ГЭП. Сплошной линией на рис. 26 показана Аррениусовская аппроксимация данных в области температур 300 – 440 К. Энергия активации для диффузионного движения, E_a^d , выведенная из этой аппроксимации, равна 380 ± 10 мэВ. Оказывается, что это значение является весьма низким для ионной диффузии. Однако максимум, связанный с подвижным процессом, не достигается в наших экспериментах, поэтому значение энергии активации должно рассматриваться как грубая оценка. Энергия активации, полученная из данных по проводимости для $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в интервале 300 – 423 К, равна $0.61(1)$ эВ.

Поведение скоростей СРР протонов R_1^H для $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ (измеренных на двух резонансных частотах

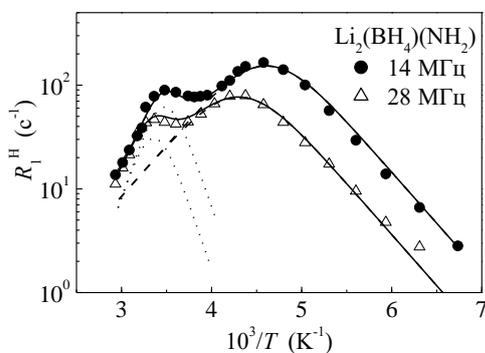


Рис. 27. ССРР протона, измеренные на частотах 14 МГц и 28 МГц, для $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ в зависимости от T^{-1} .

представлено на рис. 27. Как можно увидеть из рисунка, $R_1^H(T)$ для $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ демонстрирует два частотно зависимых максимума в окрестностях 220 К и 290 К. Наличие двух максимумов $R_1^H(T)$ для $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ согласуется с предположением о сосуществовании двух типов реориентационного движения с различными характерными частотами реориентаций. Так как анионы BH_4^- и

NH_2^- содержат атомы водорода, то для сопоставления максимумов $R_1^H(T)$ этим анионам необходимы дополнительные эксперименты. Известно, что для реориентирующихся групп BH_4 максимум ССРР протона соответствует максимуму ССРР ^{11}B приблизительно при такой же температуре. Исследование скорости СРР на ^{11}B демонстрирует, что оба максимума $R_{1F}^B(T)$ наблюдаются примерно при таких же температурах, как соответствующие максимумы ССРР протона. Это означает, что оба максимума $R_1^H(T)$ возникают от различных типов реориентаций BH_4^- . Согласно нейтронному дифракционному исследованию существует только одна кристаллическая позиция групп BH_4 в структуре $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$. Существует четыре самых ближайших соседних атомов Li и все расстояния B – Li находятся в диапазоне 2.42 – 2.59 Å. Нужно отметить, что тетраэдр BH_4 координирован тремя атомами Li1 через ребра и одним атомом Li2 – через плоскость. Более вероятно, что

реориентации вокруг оси симметрии третьего порядка, приблизительно параллельной линии Li2 – В, соответствуют самому быстрому движению и соотносятся с НТ максимумом ССРР протона в Li₂(ВН₄)(NH₂). Тогда более медленное движение может быть приписано реориентациям вокруг оси второго порядка группы ВН₄.

Для аппроксимации данных $R_1^H(T)$, представленных на рис. 27, мы использовали двухпиковую модель, предполагая сосуществование двух реориентационных процессов с частотами прыжков τ_i^{-1} ($i = 1, 2$). Результаты одновременной аппроксимации по температурному диапазону 148 – 341 К показаны сплошными линиями на рис. 27, а штриховые и точечные линии представляют вклады двух компонент. В результате аппроксимации получены следующие параметры движения: $E_{a1} = 196(2)$ мэВ, $\tau_{01} = 3.2(3) \times 10^{-13}$ с для более быстрого прыжкового процесса и $E_{a2} = 498(5)$ мэВ, $\tau_{02} = 2.1(2) \times 10^{-17}$ с для медленного процесса.

Поведение скорости СРР ${}^7\text{Li}$, R_1^{Li} , для Li₂(ВН₄)(NH₂) демонстрирует два максимума, и температуры этих пиков имеют примерно такие же значения, как и для пиков $R_1^H(T)$. Это подтверждает предположение, что наблюдаемые пики $R_1^{Li}(T)$ происходят из таких же реориентационных прыжковых процессов ВН₄, как пики $R_1^H(T)$. Действительно, вычисленный вклад в «жесткую решетку» от диполь-дипольных взаимодействий ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$ во второй момент линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ составляет $8.6 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$. Если этот вклад полностью модулируется атомным движением, то ожидаемый максимум ССРР ${}^7\text{Li}$

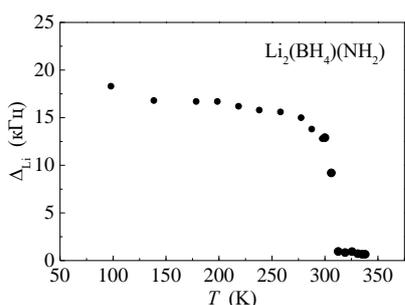


Рис. 28. Температурные зависимости ширины спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$, записанного для Li₂(ВН₄)(NH₂) на частоте 28 МГц.

будет равен $\sim 5.6 \text{ с}^{-1}$. Наблюдаемая амплитуда пика $R_1^{Li}(T)$ отчасти ниже ($\sim 1.9 \text{ с}^{-1}$), так как диполь-дипольные взаимодействия в «жесткой решетке» только частично модулируются локальным (реориентационным) движением. Квадрупольный вклад в ССРР ${}^7\text{Li}$ не проявляется в наших данных $R_1^{Li}(T)$; это означает, что в исследованном температурном интервале частоты диффузионных прыжков Li, τ_d^{-1} , намного ниже, чем 10^8 с^{-1} .

Ширина линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ в зависимости от температуры представлена на рис. 28. Характерная «ступенька» $\Delta_{\text{Li}}(T)$ выше 300 К соответствует началу диффузионного движения лития. Грубая оценка частоты прыжка Li⁺, τ_d^{-1} , из сужения линии дает $\sim 9 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ при 306 К. Пренебрегая какими-либо корреляциями

между диффузионными прыжками, коэффициент трековой диффузии ионов лития может быть оценен как $D = L^2 \tau_d^{-1} / 6$, где L - это длина прыжка. Согласно структурным данным для $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, самые ближние соседние расстояния $\text{Li} - \text{Li}$ в этом соединении равны 2.43 Å (между позициями Li2) и 2.78 Å (между позициями Li1 и Li2). Используя среднее значение этих двух величин (2.61 Å) в качестве оценки длины прыжка, мы получаем $D(306 \text{ K}) \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Из уравнения Эйнштейна-Нернста оценим ионную проводимость $\sigma(306 \text{ K}) = 1.5 \times 10^{-6} \text{ См/см}$. Измеренная ионная проводимость

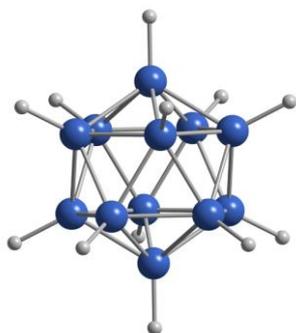


Рис. 29. Схематический вид икосаэдрического аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Большие сферы: атомы В; малые сферы: атомы Н.

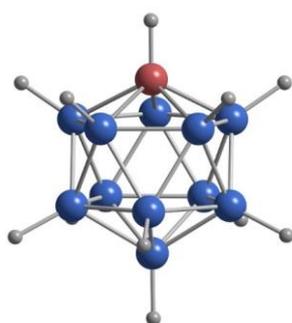


Рис. 30. Схематический вид многогранного аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$. Большая верхушечная сфера: атом С; большие сферы: атомы В; малые сферы: атомы Н.

$\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ вблизи комнатной температуры ($\sim 2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$) отличается на два порядка величины. Такое разногласие может быть вызвано неточной оценкой коэффициента диффузии Li^+ . В этом отношении, прямое измерение D методом ЯМР с импульсным градиентом поля может быть полезным.

В четвертой главе приведены результаты исследования реориентации анионов и диффузии катионов в додекагидро-клозо-додекаборатах $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ со щелочными металлами. Также обсуждается влияние замещения атома бора на атом углерода в анионе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ монокарба-клозо-додекабората калия на динамику аниона и катиона. Додекагидро-клозо-додекабораты $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ со щелочным металлом (M) – это соли с ионной связью, состоящие из катионов щелочных металлов M^+ и икосаэдрических анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (рис. 29). Для оптимизации свойств многогранных соединений бор-водород, как материалов для использования в качестве твердых электролитов, желательно стабилизировать разупорядоченные фазы с высокой ионной проводимостью к более низким температурам. Один из возможных методов такой оптимизации может быть химическая модификация анионов. Анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ может быть модифицирован путем замещения одной вершины (В – Н) группой (С – Н), приводя к аниону $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, структурно подобному многогранному монокарба-клозо-додекаборату, смотрите рис. 30.

Температурные зависимости скорости СРР протонов, R_1^H , измеренные на двух резонансных частотах $\omega/2\pi$ для

$\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$, показаны на рис. 31. Как видно из рис. 31, для каждого из исследованных соединений $R_1^H(T)$ демонстрирует частотно-зависимый максимум. Таким образом, положение максимума $R_1^H(T)$ может быть использовано для сравнения частот перескоков в различных соединениях: для соединений с более быстрым движением максимум $R_1^H(T)$ должен наблюдаться при более низких температурах. На частоте $\omega/2\pi = 14$ МГц мы наблюдаем максимум $R_1^H(T)$ при температуре 490 К для $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ (рисунок

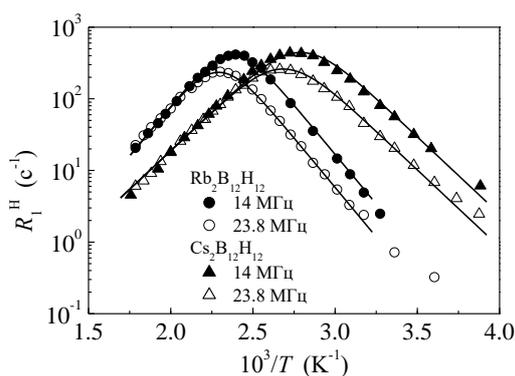


Рис. 31. Скорости СРР протонов, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры.

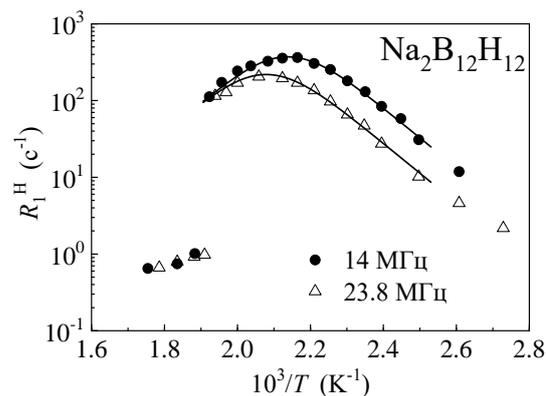


Рис. 32. Скорости СРР, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры.

не представлен), при 417 К для $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ и при 365 К для $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$. Эти результаты означают, что частоты реориентаций $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Результаты одновременной аппроксимации стандартной моделью показаны сплошными линиями на рис. 31. С помощью этой аппроксимации получены параметры, характеризующие движение анионов: $\tau_0 = (6.0 \pm 0.5) \times 10^{-17}$ с и $E_a = 800 \pm 8$ мэВ для $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$, $\tau_0 = (3.1 \pm 0.7) \times 10^{-15}$ с и $E_a = 549 \pm 5$ мэВ для $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$, $\tau_0 = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-14}$ с и $E_a = 427 \pm 4$ мэВ для $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$.

Скорости СРР для $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$, измеренные на двух резонансных частотах, показаны на рис. 32. Поведение $R_1^H(T)$ для $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ при $T < 520$ К похоже на поведение скорости релаксации других соединений $M_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Максимум скорости релаксации для $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ при $\omega/2\pi = 14$ МГц наблюдается вблизи 465 К. Мы аппроксимировали стандартной моделью данные $R_1^H(T)$ для $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ в температурном диапазоне 400 – 520 К на двух резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной ап-

проксимации показаны сплошными линиями на рис. 32. Параметры, связанные с движением анионов и выведенные из этой аппроксимации, равны $\tau_0 = (5.7 \pm 2.6) \times 10^{-17}$ с и $E_a = 770 \pm 20$ мэВ. Резкое уменьшение скорости СРР, наблюдаемое в окрестности 520 К (рис. 32), можно отнести к фазовому переходу первого рода из НТ моноклинной фазы в ВТ кубическую фазу $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Наблюдаемое резкое уменьшение R_1^H соответствует увеличению реориентационной частоты перескоков τ^{-1} в ВТ фазе приблизительно на два порядка величины. Для ВТ фазы $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, энергия активации реориентаций анионов, оцененная из наклона данных по $\log R_1^H$ от T^{-1} (рис. 32), составляет 270 ± 40 мэВ.

Поведение скорости СРР R_1^{Na} на ядре ^{23}Na вблизи точки фазового пе-

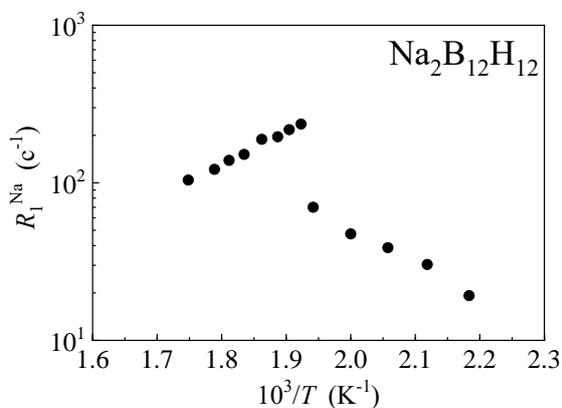


Рис. 33. ССРР ^{23}Na , измеренная на частоте 23 МГц для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, в зависимости от T^{-1} .

рехода в $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ показано на рис. 33. Как видно из рисунка, фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением скорости релаксации ^{23}Na и изменением знака ее температурной зависимости. На основе данных спин-решеточной релаксации такое поведение может быть описано как «схлопывание» пика скорости релаксации, обусловленное резким изменением частоты атомного прыжка при фазовом переходе; R_1^{Na} демонстрирует

скачок непосредственно из НТ склона пика на его ВТ склон. Энергия активации E_a^d диффузии Na^+ , определенная из наклона данных по $\log R_1^{\text{Na}}$ от T^{-1} для ВТ фазы (рис. 33), составляет 410 ± 25 мэВ.

Для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ фазовый ВТ переход с двухступенчатым гистерезисом наблюдается примерно при 615 К при нагревании, и переход в НТ кубическую структуру примерно при 596 К при охлаждении. Как и для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (смотрите рис. 32) переход в ВТ фазу $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ сопровождается резким понижением R_1^H . Так как скачок скорости релаксации для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ происходит до достижения характерного максимума R_1^H , то трудно определить частоты перескоков Н из данных $R_1(T)$ для НТ фазы. Энергия активации для реориентационного движения, оцененная из НТ наклона данных по $\log R_1^H$ от T^{-1} , составляет 1.4 эВ. Эволюция спектров ЯМР ^1H для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ фикси-

рует начало разложения этого соединения немного выше точки фазового перехода: дополнительно к ширине линии $\Delta\nu \approx 11$ кГц нами зафиксирована очень узкая линия ЯМР с $\Delta\nu \approx 600$ Гц. Обнаружено, что интенсивность этой линии возрастает при увеличении температуры. Более того, эта узкая линия сохраняется в спектре после охлаждения образца до комнатной температуры. Следовательно, разумно отнести узкую линию к некоторому продукту распада, например, к газу водород H_2 или к диборану.

Поведение скорости СРР протона в зависимости от обратной температуры в области ВТ пика для $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ представлено на рис. 34. Результаты одновременной аппроксимации стандартной моделью экспериментальных данных в температурном интервале 297 – 474 К показаны

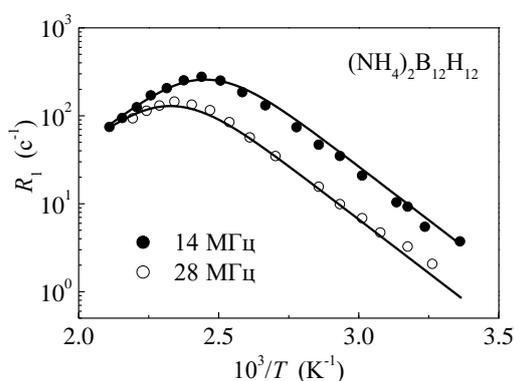


Рис. 34. ССРР протона измеренные на частотах 14 и 28 МГц в области ВТ пика в зависимости от обратной температуры.

сплошными линиями на рис. 34; параметры, соответствующие движению равны: $E_a = 486(8)$ мэВ, $\tau_0 = 1.1(1) \times 10^{-14}$ с. Можно сравнить энергии активации для реориентаций $B_{12}H_{12}$, выведенные из измерений СРР протона в изоморфных кубических соединениях $M_2B_{12}H_{12}$. Соединение $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ имеет кубическую структуру подобно солям щелочных металлов $K_2B_{12}H_{12}$, $Rb_2B_{12}H_{12}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$ и его параметр решетки ($a = 10.8781$ Å) примерно равен параметру решетки $Rb_2B_{12}H_{12}$ (10.8674 Å). Движение групп $B_{12}H_{12}$ в $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ согласуется с общей тенденцией для кубических *клатро*-додекаборатов: при увеличении параметра решетки движение становится более быстрым, а энергия активации уменьшается.

Исследование ЯМР проведено в моноклинной и ромбоэдрических структурах соединения $K_3BH_4B_{12}H_{12}$, кубическая структура стабильна только при температурах, которые недоступны для ЯМР измерений. Результаты измерений СРР протона представлены на рис. 35. Нужно отметить, что положения пиков скорости релаксации для $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ отличаются от положения пиков для KBH_4 и $K_2B_{12}H_{12}$. Действительно, пик $R_1^H(T)$ для KBH_4 наблюдается в окрестности 120 К, а пик для $K_2B_{12}H_{12}$ – вблизи 490 К. Таким образом, данные $R_1^H(T)$ соединения $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ со смешанными анионами демонстрируют свою собственную динамику; это согласуется с идеей,

что параметры реориентационного движения сильно зависят от локального

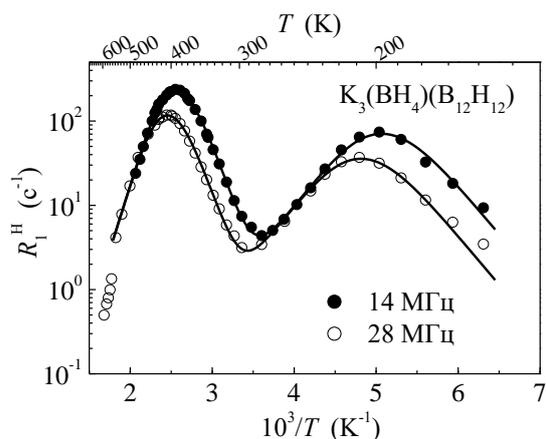


Рис. 35. ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $K_3(BH_4)(V_{12}H_{12})$ в зависимости от обратной температуры.

окружения соответствующих комплексных анионов. Сравнение с результатами измерений СРР ^{11}B подтверждает, что НТ пик скорости релаксации протона для $K_3(BH_4)(V_{12}H_{12})$ возникает от реориентационного движения групп BH_4 , а ВТ пик можно отнести к реориентациям группы $V_{12}H_{12}$. Сплошными линиями на рис. 35 показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью с гауссовыми распределениями энергий активации в температурном интервале 160 – 548 К. В результате аппроксимации получены параметры движения: $\tau_{01} = 1.1 \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a1} = 236$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 9$ мэВ (для быстрого процесса) и $\tau_{02} = 2.4 \times 10^{-16}$ с, $\bar{E}_{a2} = 594$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 31$ мэВ (для медленного процесса). Для сравнения энергия активации для реориентаций BH_4 в KBH_4 составляет 161(3) мэВ и для реориентаций $V_{12}H_{12}$ в $K_2V_{12}H_{12}$ – 800(8) мэВ. Таким образом, средняя энергия активации реориентаций BH_4 в $K_3BH_4V_{12}H_{12}$ значительно выше, чем в KBH_4 , тогда как средняя энергия активации реориентаций $V_{12}H_{12}$ в $K_3BH_4V_{12}H_{12}$ ниже, чем энергия активации в $K_2V_{12}H_{12}$. Также из рис. 35 видно, что скорости релаксации протона в температурном интервале 564 – 595 К лежат ниже продолжения ВТ склона, описываемого двухпиковой моделью. Этот небольшой скачок скорости релаксации совпадает по температуре с фазовым переходом из моноклинной в ромбоэдрическую фазу, происходящим при 565 К. Так как на ВТ склоне скорость релаксации R_1^H пропорциональна τ , то наблюдаемый скачок R_1^H должен соответствовать увеличению реориентационной частоты перескоков в ВТ фазе.

Реориентационные движения аниона $CB_{11}H_{12}$ в $KCB_{11}H_{12}$ ниже и выше перехода порядок-беспорядок зондированы методом ЯМР. Ниже температуры фазового перехода соединение имеет моноклинную фазу, а выше – кубическую фазу. Скорости СРР протона R_1^H , измеренные на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14$ и 28 МГц, в зависимости от обратной температуры показаны на рис. 36. Как видно из рис. 36, ниже 340 К скорость СРР протона для

окружения соответствующих комплексных анионов. Сравнение с результатами измерений СРР ^{11}B подтверждает, что НТ пик скорости релаксации протона для $K_3(BH_4)(V_{12}H_{12})$ возникает от реориентационного движения групп BH_4 , а ВТ пик можно отнести к реориентациям группы $V_{12}H_{12}$. Сплошными линиями на рис. 35 показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью с гауссовыми распределениями энергий активации в температурном интервале 160 – 548 К. В результате аппроксимации получены параметры движения: $\tau_{01} = 1.1 \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a1} = 236$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 9$ мэВ (для быстрого процесса) и $\tau_{02} = 2.4 \times 10^{-16}$ с, $\bar{E}_{a2} = 594$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 31$ мэВ (для медленного процесса). Для сравнения энергия активации для реориентаций BH_4 в KBH_4 составляет 161(3) мэВ и для реориентаций $V_{12}H_{12}$ в $K_2V_{12}H_{12}$ – 800(8) мэВ. Таким образом, средняя энергия активации реориентаций BH_4 в $K_3BH_4V_{12}H_{12}$ значительно выше, чем в KBH_4 , тогда как средняя энергия активации реориентаций $V_{12}H_{12}$ в $K_3BH_4V_{12}H_{12}$ ниже, чем энергия активации в $K_2V_{12}H_{12}$. Также из рис. 35 видно, что скорости релаксации протона в температурном интервале 564 – 595 К лежат ниже продолжения ВТ склона, описываемого двухпиковой моделью. Этот небольшой скачок скорости релаксации совпадает по температуре с фазовым переходом из моноклинной в ромбоэдрическую фазу, происходящим при 565 К. Так как на ВТ склоне скорость релаксации R_1^H пропорциональна τ , то наблюдаемый скачок R_1^H должен соответствовать увеличению реориентационной частоты перескоков в ВТ фазе.

Реориентационные движения аниона $CB_{11}H_{12}$ в $KCB_{11}H_{12}$ ниже и выше перехода порядок-беспорядок зондированы методом ЯМР. Ниже температуры фазового перехода соединение имеет моноклинную фазу, а выше – кубическую фазу. Скорости СРР протона R_1^H , измеренные на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14$ и 28 МГц, в зависимости от обратной температуры показаны на рис. 36. Как видно из рис. 36, ниже 340 К скорость СРР протона для

КСВ₁₁Н₁₂ увеличивается с увеличением температуры и демонстрирует явную частотную зависимость. Такое поведение свидетельствует, что в этом температурном интервале частота реориентационных перескоков τ^{-1} ниже, чем $\omega \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$. Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных стандартной моделью в интервале температур 258–332 К показаны сплошными линиями на рис. 36;

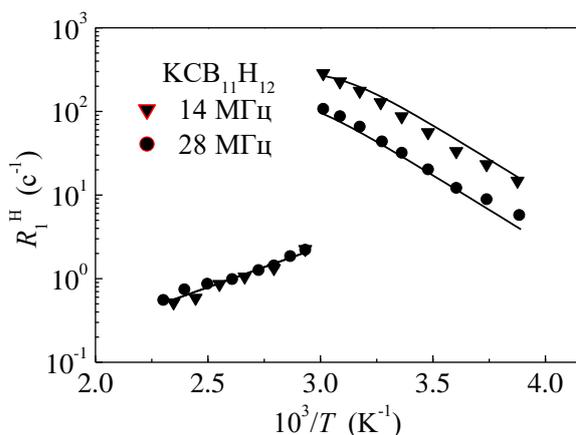


Рис. 36. Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц для КСВ₁₁Н₁₂ в зависимости от обратной температуры.

соответствующие параметры равны: $\tau_0 = 1.6(2) \times 10^{-13} \text{ с}$, $E_a = 330(20) \text{ мэВ}$. Для ВТ фазы КСВ₁₁Н₁₂ энергия активации реориентационного движения аниона определяется непосредственно из наклона данных по $R_1^H(T)$ на рис. 36, и в исследованном температурном интервале 341–435 К получаем $E_a = 191(4) \text{ мэВ}$. Оценены частоты реориентационных прыжков в обеих фазах в окрестности фазового перехода: $\tau^{-1}(332 \text{ К}) = 6.2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ в НТ фазе и $\tau^{-1}(341 \text{ К}) = 2.6 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ в ВТ фазе. Эти данные свидетельствуют об изменении частоты перескока аниона в результате фазового перехода более чем на три порядка величины.

В пятой главе представлены результаты исследования реориентационного движения анионов и диффузии катионов в декагидро-клозо-декаборатах $M_2V_{10}H_{10}$ со щелочным металлом ($M = \text{Li, Na, Rb}$), в твердых растворах со смешанными анионами $M_2(\text{СВ}_9\text{H}_{10})(\text{СВ}_{11}\text{H}_{12})$ ($M = \text{Li, Na}$). Продемонстрирована стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами солей монокарба-клозо-боратов и повышение проводимости катионов в этих солях.

Соли Li и Na на основе клозо-боратов демонстрируют значительные суперионные проводимости в высокотемпературных, разупорядоченных фазах. Эти фазы в твердом состоянии сохраняют трансляционно ГЦК, ОЦК и гексагональные упаковки больших многогранных анионов (таких как $V_{10}H_{10}^{2-}$ и $\text{СВ}_9\text{H}_{10}^-$, смотрите рис. 37).

На рис. 38 показано поведение более медленной компоненты скорости СРР $^{11}\text{В}$ в НТ моноклинной фазе для $\text{Na}_2V_{10}H_{10}$; в ВТ кубической фазе ско-

рости релаксации ^{11}B представлены после аппроксимации одноэкспоненциальной функцией. Эти данные представляют пример «схлопывания» пика скорости релаксации, что согласуется с резким увеличением частоты пере-скоков анионов при фазовом переходе.

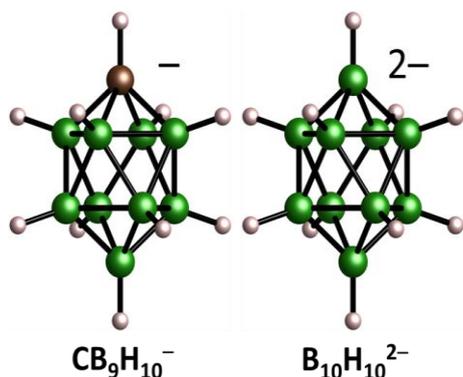


Рис. 37. Похожие двухшапочные квадратно-антипризматические геометрии анионов $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. Верхушечная сфера у аниона $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ обозначает атом углерода, большие и малые сферы обозначают соответственно атомы В и Н.

неупорядоченной фазах 750(20) мэВ и 190(10) мэВ, соответственно. Очень

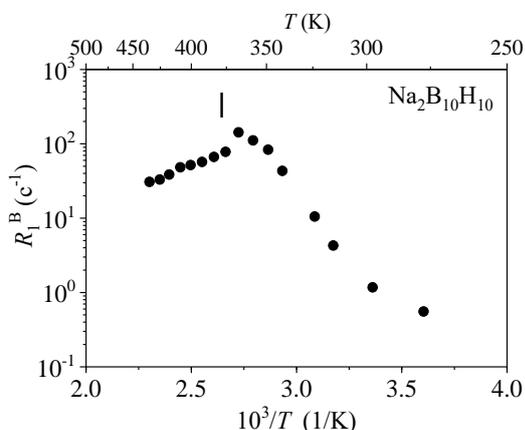


Рис. 38. Скорость СРР ^{11}B , измеренная для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ на частоте 28 МГц, в зависимости от обратной температуры. Вертикальный штрих обозначает температуру фазового перехода.

наблюдается сужение линии ЯМР ^7Li до 0.2 кГц.

Оценка энергии активации для реориентационного движения в ВТ фазе $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ на основе данных релаксации ^{11}B дает значение 224 мэВ.

Скорость СРР ^{23}Na на резонансной частоте 23 МГц для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры показана на рис. 39. Общие особенности поведения R_1 для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ напоминают особенности для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в окрестности температуры фазового перехода (рис. 33). В этой точке R_1 демонстрирует скачкообразное изменение, сопровождаемое изменением знака температурной зависимости. По этим двум наклонам мы получаем энергии активации прыжков ионов Na^+ в упорядоченной и

неупорядоченной фазах 750(20) мэВ и 190(10) мэВ, соответственно. Очень малая ширина линии ЯМР ^{23}Na (0.2 кГц ПШПВ), наблюдаемая в разупорядоченной фазе, подтверждает, что катионы Na^+ диффундируют на большие расстояния. Для $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ нам не удалось получить полностью воспроизводимый набор параметров ЯМР ^1H , так как этот образец демонстрирует признаки медленного необратимого разложения после нагрева выше 550 К. Для этого соединения также зафиксировано диффузионное движение катиона на большие расстояния, так как в разупорядоченной фазе

Скорости СРР на протонах R_1^H , измеренные на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14, 28$ и 90 МГц для $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, в зависимости от обратной температуры представлены на рис. 40. Сплошными линиями на рисунке показана одновременная аппроксимация данных в диапазоне $219\text{--}537$ К. В результате

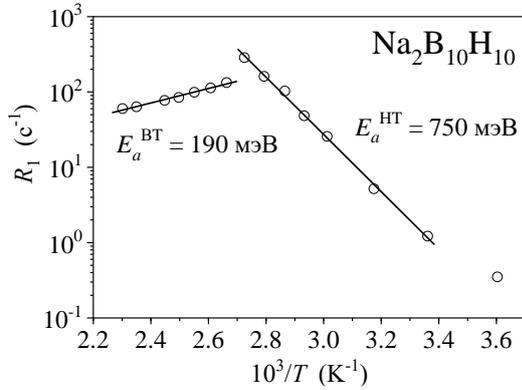


Рис. 39. ССРР ^{23}Na в зависимости от T^{-1} для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, измеренная на частоте 23 МГц.

аппроксимации получены параметры движения: $E_a = 522(7)$ мэВ, $\Delta E_a = 49(5)$ мэВ и $\tau_0 = 7.6(6) \times 10^{-16}$ с. Нужно отметить, что появление некоторого распределения частот перескоков может быть объяснено размещением анионов в слегка различном окружении из-за наличия дефектов или примесей, но, более вероятно, это распределение фиксирует дополнительный прыжковый процесс, неразрешенный в измерениях спин-решеточной релаксации.

Частоты перескоков водорода τ^{-1} могут быть определены не только из аппроксимации температурных зависимостей R_1^H , но также из положений максимумов $R_1^H(T)$ на разных резонансных частотах. Это можно

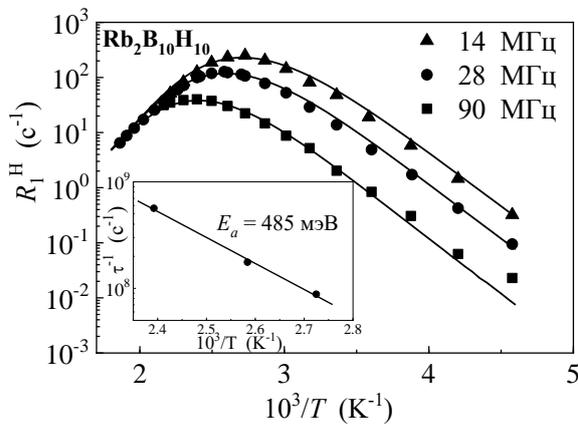


Рис. 40. ССРР протона, измеренные на частотах $14, 28, 90$ МГц, для $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. На вставке показан график Аррениуса частот перескоков H , полученных из максимумов $R_1^H(T)$ на различных резонансных частотах.

Энергия активации, полученная из этого графика, равняется $485(8)$ мэВ, что довольно близко к значению E_a , определенному выше из модельных аппроксимаций. Согласно данным ЯМР и КУРН для упорядоченной моноклинной

рассматривать как «модельно-независимый» подход для оценки частот перескоков. Нужно отметить, что наличие гауссова распределения энергий активации не изменяет условий для максимумов $R_1^H(T)$. В этом случае величины τ^{-1} нужно рассматривать как самые вероятные значения. На вставке рис. 40 представлен график Аррениуса частот перескоков H , полученный из положений максимумов $R_1^H(T)$ на трех резонансных частотах.

структуры $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ реориентационные модели относятся только к 90° реориентациям вокруг оси симметрии аниона C_4 и 180° переворотам (оси C_4) с дополнительными 45° поворотами.

Смешанные фазы твердого раствора $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ и $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ были синтезированы из неводных 1-карба-клозо-декаборатов и карба-клозо-додекаборатов лития и натрия ($\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$). Для этих твердых растворов фазовый переход порядок-беспорядок подавляется, и твердые растворы сохраняют разупорядоченное состояние с высокой ионной проводимостью вплоть до низких температур.

Температурная зависимость ширины спектра ^1H , Δ_{H} , для

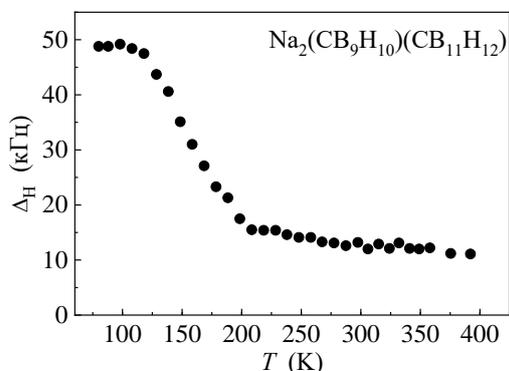


Рис. 41. Температурная зависимость ширины спектра ЯМР ^1H , измеренная для $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ на частоте 28 МГц.

$\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ с гексагональной разупорядоченной структурой показана на рис. 41. При низких температурах ($T < 110$ К), ширина линии имеет приблизительно постоянное значение ($\Delta_{\text{H}} \approx 49$ кГц) и примерно равно соответствующим НТ значениям Δ_{H} как для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ (~ 50 кГц), так и для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (~ 45 кГц). Однако начало подвижного сужения для $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ происходит при значительно более низкой температуре (~ 120 К), чем для

$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ (~ 160 К) и для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (~ 200 К). Следовательно, реориентационное движение аниона в этом твердом растворе при низких температурах оказывается значительно более быстрым, чем в обеих исходных солях $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$; это согласуется с фактом, что твердый раствор сохраняет разупорядоченное состояние вплоть до низких температур. При $T > 300$ К ширина линии ЯМР на протонах для $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ выходит на плато, близкое к значению 12 кГц, что обусловлено локальным (реориентационным) движением. Обычно предполагается, что для этой области плато диполь-дипольные взаимодействия внутри реориентационных групп (внутримолекулярные взаимодействия) полностью усредняются, тогда как взаимодействия между спинами водорода на разных группах (межмолекулярные взаимодействия) не усредняются.

Температурная зависимость ширины линии ^{23}Na показана на рис. 42.

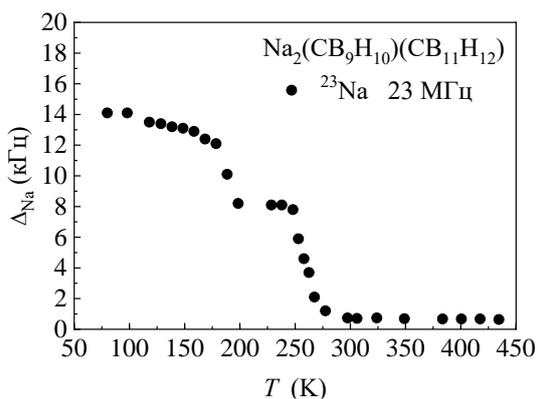


Рис. 42. Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$.

масштабов прыжкового движения Na^+

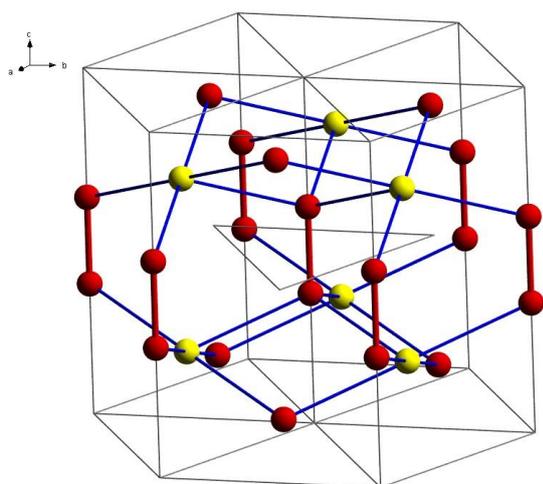


Рис. 43. Подрешетка частично заполненных позиций Na и возможные пути диффузии Na^+ внутри гексагональной плотноупакованной элементарной ячейки $\text{Na}(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$. Темные сферы: тетраэдрические позиции (Т), светлые сферы: октаэдрические позиции (О). Жирные вертикальные столбики соединяют близко расположенные пары Т позиций и тонкие столбики соединяют самые близкие соседние Т и О позиции.

Как можно видеть из рисунка зависимость $\Delta_{\text{Na}}(T)$ демонстрирует две характерные «ступеньки», сужение линии, связанное с движением вблизи 180 К и 250 К. Такое поведение подтверждает наличие двух подвижных процессов, приводящих к сужению линии. Очевидно, что главная (ВТ) «ступенька» соответствует возбуждению диффузии Na^+ на большие расстояния на частотной шкале приблизительно 10^4 с^{-1} . Для того чтобы обсуждать возможное происхождение двух частотных масштабов прыжкового движения Na^+ мы должны рассмотреть подрешетку частично заполненных позиций Na в $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$. В соответствии со структурными результатами, эта подрешетка представлена тетраэдрическими (Т) и октаэдрическими (О) междуузлиями ГПУ решетки, смотрите рис. 43. Интересная особенность этой подрешетки – существование близко расположенных пар Т-позиций вдоль c оси. Расстояние между Т-позициями в пределах такой пары ($\sim 2.84 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем расстояния между самыми близкими соседними Т и О позициями ($\sim 4.28 \text{ \AA}$) или между Т-позициями, относящиеся к различным парам ($\sim 4.93 \text{ \AA}$). Следовательно, ожидается, что прыжки Na^+ внутри Т-Т пар (не вносящие вклад в диффузию на большие расстояния) имеют более высокие частоты, чем Т-О прыжки (ведущие к

диффузии на большие расстояния). Можно предположить, что такое локальное движение Na^+ в пределах Т-Т пар ответственно за слабую «ступеньку»

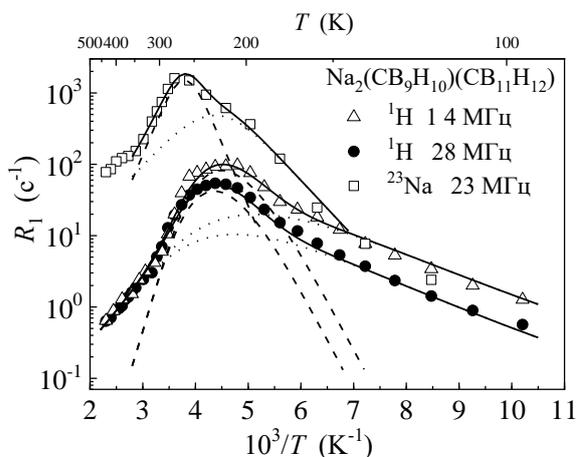


Рис. 44. ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, и ССРР ^{23}Na , измеренные на частоте 23 МГц, в зависимости от T^{-1} .

стрируют сильные отклонения от предсказаний стандартной модели. Для параметризации данных $R_1^H(T)$ мы использовали двухпиковую модель, предполагая сосуществование двух прыжковых процессов, каждый из которых характеризуется гауссовым распределением энергий активации. Результаты одновременной аппроксимации в температурном диапазоне 98 – 435 К показаны сплошной линией на рис. 44. Соответствующие параметры аппроксимации для более быстрого прыжкового процесса равны: $\bar{E}_{a1} = 147(9)$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 31(5)$ мэВ, $\tau_{H01} = 1.2(2) \times 10^{-12}$ с, $\Delta M_1 = 1.0(2) \times 10^9$ с $^{-2}$ и для более медленного процесса: $\bar{E}_{a2} = 430(40)$ мэВ, $\Delta E_{a2} = 41(8)$ мэВ, $\tau_{H02} = 1.6(3) \times 10^{-18}$ с, $\Delta M_2 = 5.2(2) \times 10^9$ с $^{-2}$. Самая вероятная основная причина для двухпикового поведения связывается с сосуществованием двух типов реориентаций: более быстрые прыжки анионов вокруг оси C_4 для $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ или оси C_5 для $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ (смотрите рис. 30 и 37) и более медленные 180° переворачивания перпендикулярные к осям C_4 или C_5 . Как отметили выше, из-за фазовых переходов порядок-беспорядок, обычный максимум скорости СРР ^{23}Na не наблюдается для исходных соединений $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. Появление максимума $R_1^{\text{Na}}(T)$ для твердого раствора со смешанными анионами $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ (рис. 44) позволяет нам сделать некоторые заключения, касающиеся диффузионной частоты перескоков Na^+ и взаимодействий, ответственных за пик $R_1^{\text{Na}}(T)$. Так как максимум $R_1^{\text{Na}}(T)$ наблюдается при более высоких температурах, чем максимум $R_1^H(T)$ (смотрите рис. 44), мы можем

$\Delta_{\text{Na}}(T)$ вблизи 180 К. На рис. 44 показано поведение скорости СРР протона R_1^H (измеренной на двух резонансных частотах $\omega/2\pi$) и скорости СРР ^{23}Na R_1^{Na} в зависимости от обратной температуры. Видно, что как $R_1^H(T)$, так и $R_1^{\text{Na}}(T)$ демонстрируют пики; однако эти пики сдвинуты по отношению друг к другу. Как видно из рис. 44, экспериментальные данные $R_1^H(T)$ для $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ демон-

сделать вывод, что частота перескока катиона τ_{Na}^{-1} значительно ниже, чем реориентационная частота аниона, по крайней мере, в области этих пиков. Более внимательное рассмотрение пика $R_1^{Na}(T)$ на рис. 44 выявляет наличие точки перегиба на НТ склоне этого пика; это свидетельствует о сосуществовании двух прыжковых процессов для ионов Na^+ , в согласии с данными по ширине линии ЯМР ^{23}Na . Сплошная линия на рис. 44 показывает аппроксимацию данных $R_1^{Na}(T)$ в диапазоне 138 – 349 К этой двухпиковой моделью; соответствующие параметры равны: $E_{a1}^d = 156 (5)$ мэВ, $\tau_{Na01} = 1.6 (1) \times 10^{-12}$ с, $M_{Q1} = 5.3 (1) \times 10^{10}$ с⁻² для более быстрого (локального) прыжкового процесса и $E_{a2}^d = 353 (11)$ мэВ, $\tau_{Na02} = 8.8 (3) \times 10^{-16}$ с, $M_{Q2} = 1.4 (1) \times 10^{11}$ с⁻² для более медленного прыжкового процесса, связанного с диффузией на большие расстояния. Коэффициент трековой диффузии для ионов Na^+ можно оценить как $D = L^2 \tau_{Na2}^{-1} / 6$, где L – это длина прыжка. Частота диффузионного прыжка, оцененная при температуре максимума $R_1^{Na}(T)$, равна $\tau_{Na2}^{-1} (263 \text{ К}) \approx 2.0 \times 10^8$ с⁻¹. Используя расстояние 4.28 Å между самыми ближайшими соседями Т и О позициями как длину прыжка, мы получаем $D(263 \text{ К}) \approx 6.1 \times 10^{-8}$ см²/с. Значение коэффициента трековой диффузии может быть использовано для оценки ионной проводимости σ из уравнения Эйнштейна-Нернста. Используя параметры решетки $Na_2(SB_9H_{10})(SB_{11}H_{12})$, мы находим, что $n = 4.17 \times 10^{21}$ см⁻³ и $\sigma(263 \text{ К}) = 1.8 \times 10^{-3}$ См/см. Измеренная ионная проводимость $Na_2(SB_9H_{10})(SB_{11}H_{12})$ вблизи 263 К ($\sim 1.5 \times 10^{-2}$ См/см) на порядок величины больше, чем эта оценка. Следовательно, можно сделать вывод, что наш простой подход недооценивает коэффициент диффузии Na^+ , более вероятно, из-за недооценки L . Это может быть связано со сложной природой диффузионного движения Na^+ в $Na_2(SB_9H_{10})(SB_{11}H_{12})$, где быстрые локальные прыжки внутри близко расположенных Т позиций сосуществуют с более медленными прыжками между Т и О позициями. Другая возможная причина для недооценки D может быть связана с корреляциями между прыжками различных катионов с большим соседним анионом. На рис. 44, мы наблюдаем значительное изменение в наклоне данных $R_1^{Na}(T)$ выше 350 К. Это изменение не описывается моделью, использованной выше для аппроксимации данных $R_1^{Na}(T)$. Такое поведение подтверждает изменение энергии активации диффузии Na^+ при высоких температурах. Это может быть связано с некоторыми изменениями в механизме диффузии, веду-

щее к понижению энергетических барьеров для прыжков Na^+ . Энергия активации прыжков Na^+ , оцененная из наклона данных по $R_1^{\text{Na}}(T)$ выше 350 К составляет 135(8) мэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты систематического исследования диффузии катионов, реориентации анионов и фазовых переходов в борогидридах щелочных, щелочноземельных металлов, а также в борогидридах с частично замещенным анионом BH_4 галоидами и амидами, в борогидридах щелочных металлов с анионом $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, CB_9H_{10} , $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ и со смешанными анионами $(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$. В качестве основного экспериментального метода использован ядерный магнитный резонанс. Основные результаты работы можно суммировать в следующем виде.

1. Методом ЯМР определено, что в низкотемпературной фазе LiBH_4 сосуществуют два типа вращательного движения тетраэдров BH_4 , а в высокотемпературной фазе обнаружена высокая диффузионная подвижность лития и диффузия всего комплекса BH_4 . Исследование реориентационного движения в борогидридах щелочноземельных металлов (Mg) с различными кристаллическими модификациями и борогидрида иттрия позволило определить сосуществование нескольких прыжковых процессов групп BH_4 с сильно различающимися энергиями активации. Учитывая приблизительно линейную координацию каждой группы BH_4 двумя атомами металла, эти прыжковые процессы можно связать с реориентациями вокруг неэквивалентных осей. Обнаружено, что реориентационное движение в β -фазе $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ значительно быстрее, чем в других исследованных фазах борогидрида магния.

2. Установлено, что частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидридах щелочных металлов анионами галогенов и амидов способствует подавлению фазовых переходов и изменению частоты реориентационного движения групп BH_4 и частоты диффузионных перескоков катионов в зависимости от размеров и концентрации замещающих анионов. Для соединения $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ обнаружено, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы BH_4 происходят на одной частотной шкале. Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации BH_4 способствуют перескокам иона Li .

3. Установлено, что для кубических *клозо*-боратов щелочных металлов с анионом $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Обнаружено, что структурные

фазовые переходы типа порядок-беспорядок в *клозо*-борате $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ сопровождаются увеличением частоты реориентаций комплексных анионов и ускорением трансляционной диффузии катионов. Замещение одного атома бора атомом углерода в комплексных анионах $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ приводит к понижению температуры фазовых переходов порядок-беспорядок до значений близких к комнатной температуре.

4. Установлено, что для борогидридов щелочных металлов с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются при переходе из упорядоченной в разупорядоченную фазу. Установлено, что в твердых растворах со смешанными анионами $M_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) фазовый переход порядок-беспорядок подавляется. В твердом растворе со смешанными анионами $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ диффузия катионов описывается двумя прыжковыми процессами: быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междоузлий ГПУ решетки, сформированных большими анионами, и более медленным прыжковым процессом через октаэдрические позиции. Твердые растворы со смешанными анионами $(\text{CB}_9\text{H}_{10})^-$ и $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^-$ в настоящее время рассматриваются как перспективные суперионные проводники для использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Motion and the Phase Transition in LiBH_4 / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18701–18705.
- A2. Nuclear magnetic resonance study of Li and H diffusion in the high-temperature solid phase of 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.
- A3. 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.
- A4. Pressure-Collapsed Amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: An Ultradense Complex Hydride Showing a Reversible Transition to the Porous Framework / V. Ban, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, J. Hadermann, A. Abakumov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 23402–23408.

- A5. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in $Y(BH_4)_3$ / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, Y. Yan, A. Remhof // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 209–212.
- A6. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Reorientational Motion and Li Diffusion in $LiBH_4$ – LiI Solid Solutions. / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, L.H. Rude, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 26177–26184.
- A7. Nuclear Magnetic Resonance Studies of BH_4 Reorientations and Li Diffusion in $LiLa(BH_4)_3Cl$ / 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.
- A8. NMR Study of the Dynamical Properties of $LiLa(BH_4)_3Br$ and $LiLa(BH_4)_3I$ / 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.
- A9 Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in $Al(BH_4)_4$ -based hypersalts $M[Al(BH_4)_4]$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, I. Dovgaliuk, A.V. Skripov // *Journal of Alloys and Compounds*– 2018. – V. 745. – P. 179–186.
- A10. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in the Mixed Borohydride–Amide $Na_2(BH_4)(NH_2)$ / 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.
- A11. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the mixed borohydride-amide $Li_2(BH_4)(NH_2)$ / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – V. 823. – P. 153821.
- A12. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in $A_2B_{12}H_{12}$ ($A = Na, K, Rb, Cs$): Anion Reorientations and Na^+ Mobility / A.V. Skripov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, V. Stavila, N. Verdál, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 25961–25968.
- A13. Complex high-temperature phase transitions in $Li_2B_{12}H_{12}$ and $Na_2B_{12}H_{12}$ / N. Verdál, J.-H. Her, V. Stavila, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 212. – P. 81–91.
- A14. Nuclear Magnetic Resonance Study of Anion and Cation Reorientational Dynamics in $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, V. Stavila, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – V. 122. – P. 3256–3262.

- A15. Anion Disorder in $K_3BH_4B_{12}H_{12}$ and Its Effect on Cation Mobility / Y. Sadikin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, Z. Lodziana, M. Brighi, A.V. Skripov, R. Černý // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – V. 121. – P. 5503–5514.
- A16. Structural and Dynamical Properties of Potassium Dodecahydro-monocarpa-*closo*-dodecaborate: $KCB_{11}H_{12}$ / M. Dimitrievska, H. Wu, V. Stavila, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, W. Zhou, B.A. Trump, M.S. Andersson, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2020. – V. 124. – P. 17992–18002.
- A17. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarpa-*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. // *ACS Energy Letters*. – 2016. – V. 1. – P. 659–664.
- A18. Nature of Decahydro-*closo*-decaborate Anion Reorientations in an Ordered Alkali-Metal Salt: $Rb_2B_{10}H_{10}$ / M. Dimitrievska, V. Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, H. Wu, W. Zhou, W.S. Tang, A. Faraone, J.D. Tarver, B.A. Trump, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – P. 15198–15207.
- A19. Comparison of anion and cation dynamics in a carbon-substituted *closo*-hydroborate salt: 1H and ^{23}Na NMR studies of solid-solution $Na_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ / 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.
- A20. 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.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 экз. Заказ № 07

Объем 1 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18