

Динамика анионов и катионов в ионном проводнике $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$: исследование методами ЯМР ^1H , ^{11}B и ^{23}Na

А.В. Скрипов, О.А. Бабанова, Р.В. Скорюнов, А.В. Солонинин, Y. Sadikin¹

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

¹University of Geneva, Geneva, Switzerland

Методом ядерного магнитного резонанса исследовано реориентационное движение анионов и диффузия катионов в ионном проводнике $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ со смешанными анионами. Обнаружены два реориентационных процесса, которые невозможно наблюдать с помощью дифракционных методов. Более быстрый процесс, характеризующийся энергией активации 159 мэВ, связан с реориентациями тетраэдрических анионов BH_4^- . Другой процесс с энергией активации 319 мэВ соответствует реориентациям икосаэдрических анионов $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Найдено, что частота диффузионных перескоков катионов Na^+ достигает 10^4 c^{-1} при 300 К и $8 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ при 530 К. Сравнение частот перескоков с данными по ионной проводимости указывает на коррелированный механизм диффузии ионов натрия. Полученные результаты важны для создания новых твердых электролитов для перспективных электрохимических источников тока.

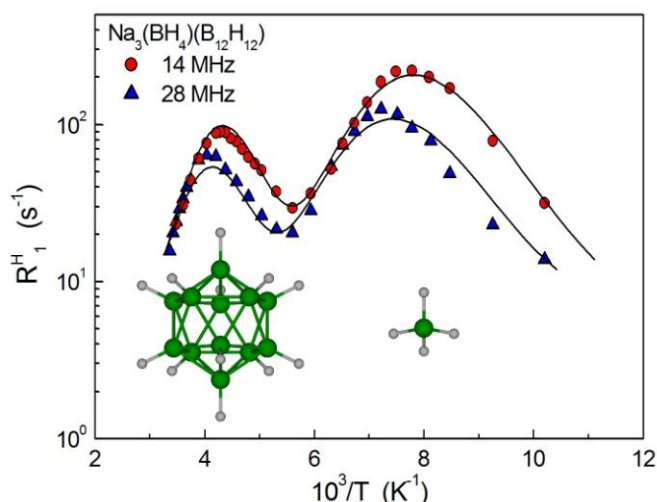


Рисунок 1 – Скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H , измеренные на частотах 14 МГц и 28 МГц, как функции обратной температуры. Сплошные кривые демонстрируют результаты аппроксимации данных двухпиковой моделью с гауссовым распределением энергий активации. Под каждым из пиков показан анион ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ или BH_4^-), реориентационное движение которого связано с этим пиком.

Публикация:

1 Anion and Cation Dynamics in Mixed-Anion Hydroborate $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$: ^1H , ^{11}B , and ^{23}Na NMR Studies / O.A. Babanova, Y. Sadikin, R.V. Skoryunov, A.V. Solonin, A.V. Skripov – Текст: непосредственный // Inorganics — 2024. — V. 12 — 265.

<https://doi.org/10.3390/inorganics12100265>

Работа выполнена по теме шифр «Функция».

Актуальность исследования: соединение $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ было впервые синтезировано нашим соавтором (Y. Sadikin) в Университете Женевы, и обнаружена его высокая ионная проводимость ($0.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) при комнатной температуре.

Цель исследования: изучить динамические свойства соединения $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ и выяснить возможность его использования в качестве твердого электролита в электрохимических источниках тока.

Задачи исследования:

1) определить температурные зависимости частот реориентационных перескоков комплексных анионов в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$; 2) измерить частоты диффузионных перескоков ионов Na^+ ; 3) на основе сравнения данных по частотам диффузионных перескоков и ионной проводимости выяснить механизм диффузии ионов натрия в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$.

Объект исследования: гидроборат $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ со смешанными анионами.

Авторский вклад сотрудников ИФМ: идея исследования, постановка задачи, проведение измерений частот реориентационных перескоков анионов и диффузионных перескоков катионов методом ЯМР, анализ результатов исследования, написание текста статьи.

Гидробораты щелочных металлов привлекли значительное внимание после открытия в некоторых из них высокой ионной проводимости, что делает эти материалы перспективными твердыми электролитами для электрохимических источников тока. Комплексные гидроборатные анионы, такие как BH_4^- , $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ или $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, могут участвовать в быстром реориентационном (вращательном) движении. В ряде теоретических и экспериментальных работ получены свидетельства того, что такие реориентации анионов способствуют реализации высокой диффузионной подвижности катионов щелочных металлов. Поэтому для выяснения механизмов диффузии в гидроборатах необходимо исследовать как частоты диффузионных перескоков катионов, так и частоты реориентационных перескоков анионов. Микроскопическую информацию об этих двух типах движения можно получить из экспериментов по ядерному магнитному резонансу (ЯМР).

Результаты измерения скоростей спин-решеточной релаксации для ядер ^1H и ^{11}B выявили сосуществование двух типов реориентационного движения комплексных анионов в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$. Более быстрый реориентационный процесс связан с реориентациями анионов BH_4^- . Этот процесс характеризуется средней энергией активации 159(5) мэВ, и соответствующая частота перескоков достигает 10^8 с^{-1} при 130 К. Другой процесс обусловлен реориентациями анионов $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$; он характеризуется средней энергией активации 319 мэВ, а соответствующая частота перескоков достигает 10^8 с^{-1} вблизи 240 К. Существование быстрого реориентационного движения в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ согласуется с представлениями о том, что реориентации комплексных анионов могут быть связаны с высокой диффузионной подвижностью катионов.

Измерения скорости спин-решеточной релаксации для ядер ^{23}Na и спектров ЯМР ^{23}Na показали, что катионы Na^+ участвуют в быстрой диффузии на далекие расстояния. Обнаружено, что частота диффузионных перескоков ионов натрия достигает $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ при 300 К и $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ при 530 К. Коэффициент диффузии Na^+ при 530 К, оцененный по данным ЯМР, составляет $1.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако, это значение оказывается примерно на

порядок величины меньше значения коэффициента диффузии, оцененного из данных по ионной проводимости на основе соотношения Нернста – Эйнштейна. Такой результат указывает на коррелированный механизм диффузии катионов в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, при котором диффузионные перескоки ионов натрия не являются независимыми друг от друга.

Выводы:

Сочетание высокой ионной проводимости при комнатной температуре и высокой электрохимической стабильности делает гидроборат $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ перспективным материалом для использования в качестве твердого электролита в электрохимических источниках тока.

Обнаружено быстрое реориентационное движение комплексных анионов BH_4^- и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, которое, как предполагается, вносит существенный вклад в высокую диффузионную подвижность катионов натрия.

Сравнение найденных частот диффузионных перескоков Na^+ с данными по ионной проводимости указывает на коррелированный механизм диффузии ионов натрия в $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$.