

*На правах рукописи*



СКОРЮНОВ Роман Валерьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО ДВИЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ  
ГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

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 руководитель:**

Скрипов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории кинетических явлений ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

**Официальные оппоненты:**

Важенин Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией магнитного резонанса НИИ ФПМ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:**

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

Защита состоится «9» июня 2017 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru)

Автореферат разослан «    » марта 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Комплексные гидриды, описываемые общей формулой  $M_x[A_mH_n]_y$ , являются ионными соединениями, состоящими из металлических катионов  $M$  и комплексных анионов  $[A_mH_n]^-$ , таких как  $[BH_4]^-$ ,  $[NH_2]^-$ ,  $[AlH_4]^-$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  или  $[SiH_3]^-$ . За последние 6-7 лет наблюдается резкий рост числа публикаций, посвященных исследованию свойств комплексных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Такой рост обусловлен, прежде всего, перспективами применения этих материалов для хранения водорода<sup>1</sup>, поскольку многие из комплексных гидридов легких металлов характеризуются как высокой объемной плотностью водорода, так и высоким содержанием водорода по массе. Следует отметить, что комплексные анионы в этих соединениях могут участвовать в быстром реориентационном (вращательном) движении. Эта особенность позволяет классифицировать такие соединения как пластические кристаллы. Реориентационное движение анионов вносит существенный вклад в баланс энергий, определяющих термодинамическую устойчивость комплексных гидридов. Выяснение динамических свойств комплексных гидридов на атомном уровне важно для понимания природы и механизмов происходящих в этих соединениях фазовых превращений и десорбции водорода.

Недавно было обнаружено, что некоторые комплексные гидриды обладают высокой ионной проводимостью<sup>2,3,4</sup>; это открывает перспективы их использования и в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока. К таким новым ионным проводникам относятся клозо-бораты лития и натрия ( $Li_2B_{12}H_{12}$ ,  $Na_2B_{12}H_{12}$ ) и их производные. В этих системах высокая ионная проводимость реализуется в высокотемпературных неупорядоченных фазах. Для целена-

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

<sup>2</sup> Matsuo M. et al. Lithium Superionic Conduction in Lithium Borohydride Accompanied by Structural Transition // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 224103.

<sup>3</sup> Matsuo, M. et al. Lithium Fast-Ionic Conduction in Complex Hydrides: Review and Prospects // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V. 1. – P. 161–172.

<sup>4</sup> Udovic, T.J. et al. Sodium superionic conduction in  $Na_2B_{12}H_{12}$  // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 3750–3752.

правленного поиска материалов с хорошей ионной проводимостью необходимо определить факторы, способствующие высокой диффузионной подвижности катионов. Следует отметить, что в комплексных гидридах важную роль в реализации высокой подвижности катионов могут играть как структурные факторы, так и реориентационная динамика комплексных анионов.

Микроскопическая информация о частотах атомных перескоков для реориентационного движения и трансляционной диффузии может быть получена с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), выбранного в настоящей работе в качестве основного экспериментального метода. Интерпретация данных, полученных этим методом, требует привлечения дополнительных сведений о кристаллической структуре и фазовом состоянии исследуемых соединений. Поэтому в работе были также использованы некоторые данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. В качестве объектов исследования были выбраны новые комплексные гидриды (борогидриды, клозо-бораты и амиды) щелочных и щелочноземельных металлов. Актуальность исследования динамических свойств этих перспективных ионных проводников и материалов для хранения водорода вытекает из приведенного выше обсуждения.

**Цель работы.** Основной целью работы являлось экспериментальное изучение температурных зависимостей частот реориентационных и диффузионных перескоков атомов водорода, бора, лития и натрия в комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов и выяснение закономерностей изменения параметров атомного движения в зависимости от структурных особенностей и химического состава исследуемых соединений.

**Задачи настоящей работы** состояли в следующем:

1. Выяснить влияние частичного замещения анионов  $\text{BH}_4$  в борогидриде  $\text{NaBH}_4$  анионами галогенов (Cl, I) на частоты реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ .
2. Определить параметры реориентационного движения (частоты перескоков и энергии активации) в серии новых борогидридов

(Li<sub>2</sub>(Im)(BH<sub>4</sub>), где Im = [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, KCa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, RbCa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CsCa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) и изучить изменения параметров движения при структурных фазовых переходах в этих соединениях.

3. Выяснить влияние структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в клозо-боратах (Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, K<sub>3</sub>(BH<sub>4</sub>)(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)) и карбо-замещенных клозо-боратах (NaCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, LiCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, NaCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, LiCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) на частоты реориентационных перескоков анионов и диффузионных перескоков катионов.
4. Определить параметры диффузионного движения ионов лития в амиде-йодиде Li<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I в широком температурном диапазоне и изучить механизмы диффузии этих ионов.

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты и положения**:

1. Частичное замещение анионов [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в борогидриде NaBH<sub>4</sub> на анионы галогенов (Cl<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>) приводит к значительным изменениям частот реориентационного движения групп BH<sub>4</sub>: при замещении на анион Cl<sup>-</sup> наблюдается замедление реориентаций, а при замещении на анион I<sup>-</sup> происходит их ускорение. Эти изменения частот реориентационных перескоков коррелируют с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов.
2. Структурные переходы биметаллических борогидридов ACa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs) в высокотемпературные кристаллические фазы сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп BH<sub>4</sub> с частотами перескоков, превышающими 10<sup>5</sup> с<sup>-1</sup>.
3. Структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в клозо-борате Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и карбо-замещенных клозо-боратах LiCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, NaCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, LiCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub> и NaCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub> сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>.

**Научная и практическая значимость работы.** Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе определены параметры движения атомов водорода в перспективных материалах для хранения водорода и параметры ионной диффузии в пер-

спективных ионных проводниках. Обнаруженные закономерности изменения параметров атомного движения могут быть использованы при создании новых ионных проводников с улучшенными свойствами.

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

**Личный вклад автора.** Постановка задач проводилась автором совместно с научным руководителем. Автором выполнены измерения времен спин-решеточной релаксации и спектров ЯМР в новых комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов. Автор также провел анализ экспериментальных данных на основе программы для многопараметровой аппроксимации. Кроме того, автор принимал участие в обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

**Апробация результатов.** Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях: XVII, XVIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2014 и 2015 гг.); International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications” (Казань, КФУ, 2014 г.); 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Salford, UK, 2014); Gordon Research Seminar “Hydrogen-Metal Systems. Hydrogen: From Production to Applications” (Easton, MA, USA, 2015); 29th European Crystallographic Meeting (Rovinj, Croatia, 2015); International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application» (Казань, КФУ, 2016 г.); 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Interlaken, Switzerland, 2016).

Исследования были выполнены в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Спин” № 01201463330 при финансовой поддержке грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-1692.2017.2, УрО РАН (проекты № 15-9-2-9 “Динамика водорода и сорбционные свойства многокомпонентных микрокристаллических и наноструктурированных гидридов” и № 12-П-2-1050 “Синтез, структура и физико-химические свойства материалов для хранения водорода”) и РФФИ (проект № 15-03-01114 “Механизмы реориентационного движения анионов и диффузии катионов в комплексных гидридах”).

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует пункту 1 Паспорта специальности 01.04.07 – 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, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления”.

**Публикации по результатам работы.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Перечень ВАК и индексируемых в Web of Science [A1 – A8]. Результаты работы были представлены на 7 российских и международных конференциях [A9 – A15].

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 130 наименований. Полный объем работы составляет 150 страниц, включая 6 таблиц и 53 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна, практическая ценность и положения, выносимые на защиту. Также приводятся сведения о публикациях и апробации работы на конференциях различного уровня.

**В первой главе** введено понятие “комплексные гидриды” и приведен обзор экспериментальных исследований этих систем. Рассмотрены механизмы атомного реориентационного движения комплексных анионов и диффузии катионов. Описано влияние химической модификации катионов и/или анионов в комплексных гидридах на динамические свойства Н и механизмы диффузии катионов. Обсуждаются современное состояние и проблемы исследований атомного движения в комплексных гидридах.

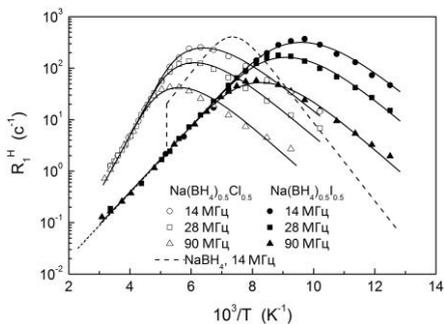
**Во второй главе** обсуждена связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах, с микроскопическими характеристиками атомного движения. Приведено описание всех исследованных образцов. Рассмотрены основные методики ядерного магнитного резонанса, применявшиеся для исследования комплексных гидридов, в частности, описан метод измерения времен спин-решеточной релаксации и метод регистрации спектров ЯМР. Обсуждены основные модели, используемые для интерпретации результатов измерений времен спин-решеточной релаксации.

**В третьей главе** представлены результаты исследования атомного движения в соединениях  $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{I}^-$ ),  $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ ,  $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), полученные в ходе этой работы методом ЯМР.

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации протонов  $R_1^H$ , измеренные на различных резонансных частотах, для  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  и  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  показаны на рис. 1. Для сравнения мы включили в рис. 1 аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  для  $\text{NaBH}_4$  на  $\omega/2\pi = 14$  МГц из работы<sup>1</sup>. Максимум на температурной зависимости  $R_1^H$  наблюдается при температуре, при которой частота атомных перекоков  $\tau^{-1}$  становится примерно равной частоте ядерного магнитного резонанса<sup>2</sup>  $\omega$ , то есть когда  $\omega\tau \approx 1$ . Как и в случае<sup>1</sup>  $\text{NaBH}_4$ , движение,

<sup>1</sup> Babanova, O.A. et al. Structural and Dynamical Properties of  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{KBH}_4$ : NMR and Synchrotron X-ray Diffraction Studies // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 3712–3718.

<sup>2</sup> Абрагам, А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963. – 551 С.



**Рис. 1.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов измеренные на трех резонансных частотах 14, 28 и 90 МГц на  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  и  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  в зависимости от обратной температуры.

ответственное за пик скорости спин-решеточной релаксации протонов, соответствует реориентациям тетраэдров  $\text{BH}_4$ . Из представленных результатов следует, что частичное замещение анионов  $[\text{BH}_4]^-$  ионами  $\text{Cl}^-$  (с меньшим ионным радиусом) или  $\text{I}^-$  (с большим ионным радиусом) приводит к значительным изменениям реориентационной подвижности групп  $\text{BH}_4$ : подвижность возрастает с увеличением радиуса анионов (и с увеличением параметра решетки). Следует отметить, что вблизи 190 К чистый  $\text{NaBH}_4$  претерпевает фазовый переход первого рода из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную фазу<sup>1</sup>. В твердых растворах  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  и  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  такой фазовый переход подавляется. Заметим, что экспериментальные данные по  $R_1^H(T)$  в  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  и  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  демонстрируют существенные отклонения от поведения, ожидаемого в рамках стандартной теории ядерной спин-решеточной релаксации за счет атомного движения<sup>2</sup> с аррениусовской температурной зависимостью частоты перескоков:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a / k_B T), \quad (1)$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Действительно, зависимости  $\lg R_1^H$  от  $1/T$  асимметричны (рис. 1), а частотная зависимость  $R_1^H$  оказывается слабее теоретической зависимости  $\omega^{-2}$ . Поэтому для аппроксимации  $R_1^H(T)$  использовалась модель с гауссовым распределением энергий активации<sup>3</sup>, параметрами которой являются

<sup>1</sup> Fischer, P. et al. Order-Disorder Phase Transition in  $\text{NaBD}_4$  // *Mater. Sc. Forum.* – 2004. – V. 443–444. – P. 287–290.

<sup>2</sup> Абрагам, А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963. – 551 С.

<sup>3</sup> Markert, J.T. et al. Hydrogen Diffusion in the Metallic Glass  $a\text{-Zr}_3\text{RhH}_{3.5}$  // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 6446–6452.

средняя энергия активации  $\bar{E}_a$ , ширина (дисперсия) распределения  $\Delta E_a$  и предэкспоненциальный фактор  $\tau_0$  в законе Аррениуса. Результаты аппроксимации для  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  и  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  показаны сплошными линиями на рис. 1. Параметры движения, полученные из аппроксимации, приведены в таблице 1. В таблице 1 включены также параметры движения для кубической и тетрагональной фаз  $\text{NaBH}_4$  из работы<sup>1</sup>.

Таблица 1. Параметры реориентаций  $\text{BH}_4$ , полученные из аппроксимации данных по спин-решеточной релаксации протонов в  $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$ .

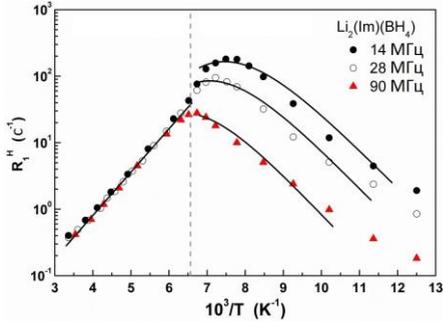
Соединение	Фаза	$\bar{E}_a$ или $E_a$ (мэВ)	$\Delta E_a$ (мэВ)	$\tau_0$ (с)
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	Кубическая	192 (7)	26 (4)	$4.5(9) \times 10^{-15}$
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$	Кубическая	120 (3)	11 (2)	$1.5(6) \times 10^{-14}$
$\text{NaBH}_4^1$	Кубическая	126 (3)	–	$1.4(2) \times 10^{-14}$
$\text{NaBH}_4^1$	Тетрагональная	151 (2)	–	$3.0(1) \times 10^{-14}$

Как видно из таблицы, значение  $\bar{E}_a$  для  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  близко к значению  $E_a$  для кубической фазы  $\text{NaBH}_4$ , тогда как значение  $\bar{E}_a$  для  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  существенно выше. Отметим также значительную ширину распределения энергии активации для  $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ .

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на различных резонансных частотах, для  $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$  показаны на рис. 2. Зависящий от резонансной частоты пик  $R_1^H(T)$  вблизи 135 К связан с реориентационным движением групп  $\text{BH}_4$ . Более подробное рассмотрение данных на рис. 2 выявило отклонения от поведения, предсказываемого стандартной теорией<sup>2</sup>. Эти отклонения, наиболее заметные на частоте 14 МГц, проявляются как точка перегиба на левом склоне  $R_1^H(T)$  вблизи 150 К. Такая особенность предполагает, что частота перескоков Н резко изменяется вблизи 150 К; это может быть связано со структурным фазовым переходом. На 90 МГц изменение частоты перескоков Н при 150 К почти совпадает с максимумом скорости релаксации; поэтому, вместо точки перегиба

<sup>1</sup> Babanova, O.A. et al. Structural and Dynamical Properties of  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{KBH}_4$ : NMR and Synchrotron X-ray Diffraction Studies // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 3712–3718.

<sup>2</sup> Абрагам, А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963. – 551 С.



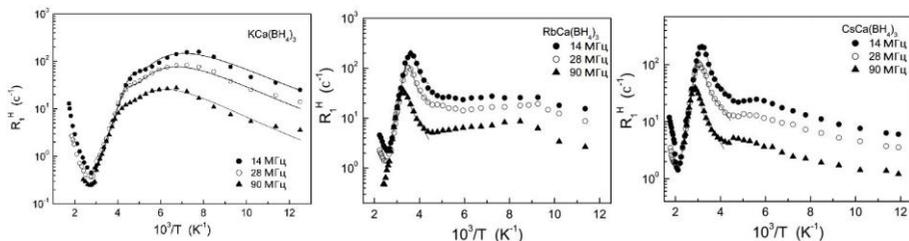
**Рис. 2.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$  в зависимости от обратной температуры. Пунктирная вертикальная линия соответствует области фазового перехода.

наблюдается "свернутый" максимум<sup>1</sup>, пик которого острее, чем предсказывается стандартной теорией. Из-за резкого изменения частоты перескоков Н вблизи 150 К данные по  $R_1^H(T)$  следует аппроксимировать раздельно в областях выше и ниже точки перехода. Поскольку наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  на низкотемпературном склоне оказалась слабее зависимости  $\omega^{-2}$ , предсказываемой стандартной теорией, для определения параметров движения в низкотемпературной фазе использовалась модель с гауссовым распределением энергий активации<sup>2</sup>. Результаты аппроксимации экспериментальных данных в диапазоне 88 – 150 К показаны сплошными кривыми на правой части рис. 2. Соответствующие параметры движения:  $\tau_{01} = (2.2 \pm 0.4) \times 10^{-14}$  с,  $E_{a1} = 151 \pm 7$  мэВ и  $\Delta E_{a1} = 16 \pm 4$  мэВ. Энергия активации для реориентаций  $\text{BH}_4$  в высокотемпературной фазе,  $E_{a2}$ , может быть определена непосредственно из высокотемпературного склона на рис. 2. Результаты аппроксимации параметров движения в высокотемпературной фазе (прямая линия в левой части рис. 2):  $\tau_{02} = (4.3 \pm 0.5) \times 10^{-14}$  с и  $E_{a2} = 129 \pm 3$  мэВ. Отметим, что энергия активации для реориентаций  $\text{BH}_4$  в высокотемпературной фазе ниже, чем средняя энергия активации в низкотемпературной фазе.

Рис. 3. показывает поведение скоростей спин-решеточной релаксации  $R_1^H$ , измеренных на трех резонансных частотах для соединений

<sup>1</sup> Skripov A.V. et al. Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Diffusion in  $\text{HfV}_2\text{H}_x(\text{D}_x)$  and  $\text{ZrV}_2\text{H}_x(\text{D}_x)$ : Effects of Phase Transitions and Isotope Substitution // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 1991. – V. 3. – P. 6277–6291.

<sup>2</sup> Markert, J.T. et al. Hydrogen Diffusion in the Metallic Glass a-Zr<sub>3</sub>RhH<sub>3.5</sub> // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 6446–6452.



**Рис. 3.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на 14, 28 и 90 МГц для  $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$  (слева),  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  (в центре),  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$  (справа) в зависимости от обратной температуры.

$\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ ,  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  и  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$  с перовскитными структурами в зависимости от обратной температуры. Видно, что во всех трех соединениях температурная зависимость  $R_1^H$  в области основного пика выглядит как суперпозиция двух перекрывающихся пиков, что указывает на сосуществование двух реориентационных процессов с разными характеристическими частотами перескоков. Такое сосуществование типично для линейной координации каждой группы  $\text{BH}_4$  двумя ближайшими атомами металла<sup>1</sup> (в данном случае, двумя атомами Ca). Энергии активации для различных типов реориентационного движения в  $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), полученные из наших данных ЯМР, сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Энергии активации для различных типов реориентационного движения в  $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ , определенные из ЯМР-измерений.

Соединение	Средняя энергия активации для процесса 1, $\bar{E}_{a1}$ (мэВ)	Дисперсия энергии активации для процесса 1, $\Delta E_{a1}$ (мэВ)	Энергия активации для процесса 2, $E_{a2}$ (мэВ)	Диапазон температур (К)
$\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$	170 (8)	41 (5)	297 (6)	80 – 330
$\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$	324 (14)	27 (6)	517 (7)	225 – 360
$\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$	361 (16)	50 (7)	520 (4)	225 – 460

Отметим, что выше комнатной температуры (вблизи 345 К для  $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ , 400 К для  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  и 510 К для  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ ) скорость спин-решеточной релаксации демонстрирует небольшой скачок. Данная особенность может быть связана со структурным фазовым пере-

<sup>1</sup> Skripov, A. V. et al. Nuclear Magnetic Resonance Study of Reorientational Motion in  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 12370–12374.

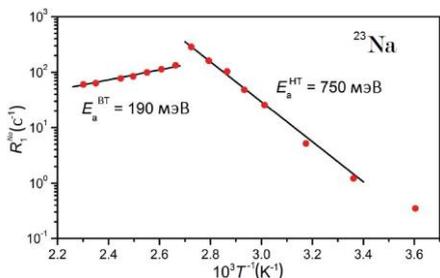
ходом<sup>1,2</sup>. Изменение знака температурной зависимости  $R_1^H$  и повторное появление частотной зависимости выше точки фазового перехода указывает на возбуждение дополнительного процесса движения при высоких температурах. На основе данных по ширине линии ЯМР  $^1H$  и  $^{11}B$  мы сделали вывод о том, что этот процесс представляет собой диффузию целых групп  $BH_4$ .

**В четвертой главе** представлены результаты исследования атомного движения в соединениях  $Na_2B_{10}H_{10}$ ,  $MSB_{11}H_{12}$  ( $M = Li, Na$ ),  $MSB_9H_{10}$  ( $M = Li, Na$ ),  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ , полученные в ходе этой работы методом ЯМР.

На рис. 4 показана скорость спин-решеточной релаксации  $^{23}Na$ ,  $R_1^{Na}$ , измеренная на частоте 23 МГц, в зависимости от обратной температуры. Скорость релаксации  $^{23}Na$  демонстрирует скачок вблизи 370 К, сопровождаемый изменением знака температурной зависимости. Такое поведение указывает на фазовый переход из упорядоченной в разупорядоченную фазу  $Na_2B_{10}H_{10}$ , который сопровождается резким возрастанием частоты перескоков  $Na^+$ ,  $\tau_d^{-1}$ . Ожидаемый максимум  $R_1^{Na}(T)$  “свернут”; другими словами, из-за резкого возрастания  $\tau_d^{-1}$  при фазовом переходе происходит переход с низкотемпературного склона сразу на высокотемпературный склон пика  $R_1^{Na}(T)$ . Из обоих склонов мы получили энергии активации для перескоков  $Na^+$  в упорядоченной и разупорядоченной фазах: 750 мэВ и 190 мэВ, соответственно. Очень малая величина ширины линии ЯМР на  $^{23}Na$  (0.2 кГц для полной ширины на половине высоты), наблюдаемая в разупорядоченной фазе, подтверждает, что катионы  $Na^+$  принимают участие в диффузии на далекие расстояния. Наши данные по скорости спин-решеточной релаксации протонов,  $R_1^H$ , свидетельствуют о том, что при фазовом переходе из упорядоченной в разупорядоченную фазу  $Na_2B_{10}H_{10}$  происходит также резкий рост частоты реориентаций  $\tau^{-1}$  групп  $B_{10}H_{10}$ . Таким образом, переход в высокотемпературную разупорядоченную фазу  $Na_2B_{10}H_{10}$  сопровождается резким ростом частоты перескоков  $Na^+$  и  $B_{10}H_{10}$  групп.

<sup>1</sup> Schouwink, P. et al. Structure and Properties of Complex Hydride Perovskite Materials // *Nat. Comm.* – 2014. – V. 5. – P. 5706.

<sup>2</sup> Schouwink, P. et al. Di-Hydrogen Contact Induced Lattice Instabilities and Structural Dynamics in Complex Hydride Perovskites // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2015. – V. 27. – P. 265403–265415.



**Рис. 4.** Скорость спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$ , измеренная на частоте 23 МГц, для  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  в зависимости от обратной температуры.

рис. 5. В обоих соединениях основной вклад в  $R_1^H(T)$  дает реориентационное движение комплексных анионов  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ . Видно, что для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  максимум скорости релаксации не достигается, и вблизи 376 К происходит падение  $R_1^H$  на два порядка величины, сопровождающееся изменением знака температурной зависимости  $R_1^H$  и исчезновением ее частотной зависимости.

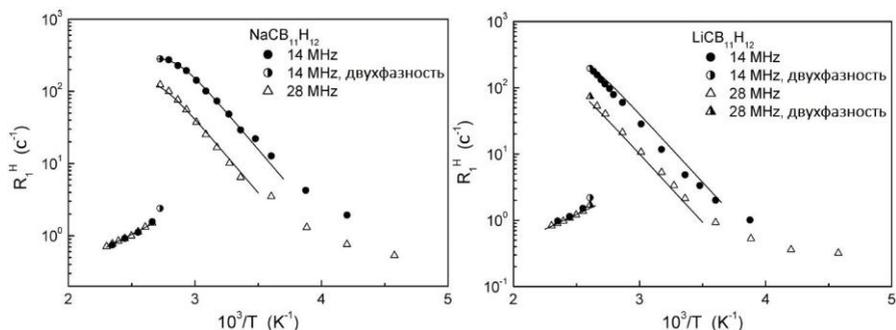
Аналогичная картина наблюдается и для  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  вблизи 384 К. Такое поведение указывает на фазовый переход, сопровождающийся резким увеличением частоты реориентационных перескоков. На основе параметров движения, найденных из аппроксимации данных по  $R_1^H(T)$  (сплошные линии на рис. 5), мы можем оценить, что в точках фазовых переходов (376 К и 384 К) частота реориентационных перескоков  $\tau^{-1}$  в  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и в  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  изменяется на три порядка величины.

Данные по ширине спектров ЯМР и скоростям спин-решеточной релаксации  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  свидетельствуют о быстрой трансляционной диффузии катионов в обоих соединениях, что согласуется с высокой ионной проводимостью, обнаруженной<sup>1</sup> в высокотемпературных фазах  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ .

порядоченную фазу сопровождается резким ускорением как диффузии катионов, так и реориентаций анионов.

Скорости спин-решеточной релаксации протонов  $R_1^H$ , измеренные на резонансных частотах 14 и 28 МГц, для соединений  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры представлены на

<sup>1</sup> Tang, W.S. et al. Unparalleled Lithium and Sodium Superionic Conduction in Solid Electrolytes with Large Monovalent Cage-like Anions // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – P. 3637–3645.



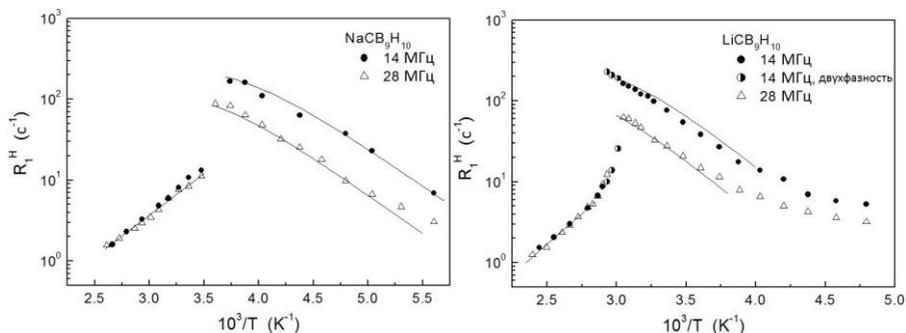
**Рис. 5.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и для  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры.

Энергии активации для реориентаций анионов и диффузии катионов, полученные из наших измерений для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  в низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) фазах, сведены в таблицу 3.

Таблица 3. Энергии активации для реориентаций анионов и диффузии катионов в  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ , определенные по данным ЯМР.

Соединение	Энергия активации $E_a$ для реориентаций анионов (мэВ)	Температурный диапазон аппроксимации $E_a$ (К)	Энергия активации $E_a^d$ для диффузии катионов (мэВ)	Температурный диапазон аппроксимации $E_a^d$ (К)
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ , НТ фаза	409 (7)	278–376	327 (11)	340–367
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ , НТ фаза	409 (11)	278–384	422 (6)	332–376
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ , ВТ фаза	177 (8)	380–435	152 (8)	376–418
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ , ВТ фаза	177 (7)	390–435	92 (7)	392–426

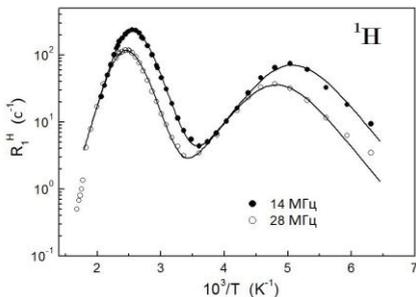
Скорости спин-решеточной релаксации протонов  $R_1^H$ , измеренные на резонансных частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  в зависимости от обратной температуры представлены на рис. 6. В обоих соединениях основной вклад в  $R_1^H(T)$  дает реориентационное движение комплексных анионов. Поведение  $R_1^H(T)$  в  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  напоминает соответствующее поведение в  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  (см. рис. 5); однако, фазовый переход в соединениях с  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  сдвинут в сторону низких температур по сравнению с соединениями с  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ .



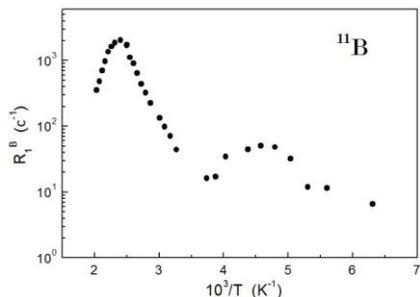
**Рис. 6.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  в зависимости от обратной температуры.

Действительно, резкое уменьшение  $R_1^H$ , сопровождающееся изменением знака температурной зависимости и исчезновением частотной зависимости, наблюдается между 278 К и 287 К для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и между 332 К и 341 К для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ . Энергия активации для реориентаций в высокотемпературной фазе может быть определена непосредственно из наклона данных  $R_1^H(T)$ . Соответствующая оценка дает  $E_a = 205$  мэВ для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и 299 мэВ для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ . Данные по  $R_1^H(T)$  в низкотемпературных фазах  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  аппроксимировались в рамках модели с гауссовым распределением энергий активации. Соответствующие средние значения энергии активации: 234 мэВ для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и 302 мэВ для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ . На основе параметров движения, найденных из этих аппроксимаций, мы можем оценить, что в результате фазового перехода частота реориентационных перескоков  $\tau^{-1}$  в обоих соединениях изменяется на два порядка величины. Данные по ширине спектров ЯМР и скоростям спин-решеточной релаксации  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  свидетельствуют о быстрой диффузии катионов на далекие расстояния. Аррениусовская аппроксимация высокотемпературных данных дает величину энергии активации для диффузии катионов в 153 (7) мэВ для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и 55 (9) мэВ для  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ .

Скорости спин-решеточной релаксации протонов  $R_1^H$ , измеренные на резонансных частотах 14 и 28 МГц, для соединения со смешанными анионами  $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  в зависимости от обратной температуры представлены на рис. 7. Два зависящих от частоты пика (вблизи 200 К



**Рис. 7.** Скорости спин-решеточной релаксации, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  в зависимости от обратной температуры.



**Рис. 8.** Скорости спин-решеточной релаксации  $^{11}B$ , измеренные на частоте 28 МГц, для  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  в зависимости от обратной температуры.

и 390 К)  $R_1^H(T)$  указывают на сосуществование двух типов перескоков Н с различными характерными частотами. Отметим, что положения пиков скорости релаксации в  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  отличаются от положений соответствующих пиков в  $KBH_4$  (вблизи 120 К)<sup>1</sup> и в  $K_2B_{12}H_{12}$  (вблизи 490 К)<sup>2</sup>. Таким образом, соединение со смешанными анионами  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  демонстрирует свою собственную динамику. Сравнение с результатами измерений скорости спин-решеточной релаксации  $^{11}B$  (рис. 8) показывает, что пики релаксации  $^{11}B$  наблюдаются вблизи тех же температур, что и соответствующие пики релаксации  $^1H$ . Таким образом, низкотемпературный и высокотемпературный пики  $R_1^B(T)$  обусловлены теми же процессами реориентаций, что и соответствующие пики  $R_1^H(T)$ . Амплитуда пика  $R_1^B(T)$  за счет реориентаций  $B_{12}H_{12}$  определяется значительными флуктуациями электрического квадрупольного взаимодействия ядер  $^{11}B$ ; эта амплитуда должна быть существенно выше, чем амплитуда пика  $R_1^H(T)$  за счет реориентаций  $BH_4$ , поскольку для последних флуктуации квадрупольного взаимодействия малы<sup>2</sup>. Поэтому большой высокотемпературный пик  $R_1^B(T)$  следует отнести к реориентациям анионов  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , а малый низкотемпературный пик – к реориентациям анионов  $[BH_4]$ . Для

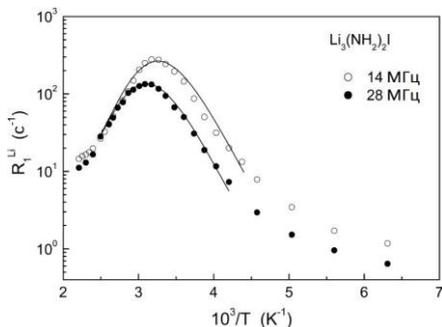
<sup>1</sup> Babanova O.A. et al. Structural and Dynamical Properties of  $NaBH_4$  and  $KBH_4$ : NMR and Synchrotron X-ray Diffraction Studies // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 3712–3718.

<sup>2</sup> Skripov, A. V. et al. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in  $A_2B_{12}H_{12}$  (A = Na, K, Rb, Cs): Anion Reorientations and  $Na^+$  Mobility // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 25961–25968.

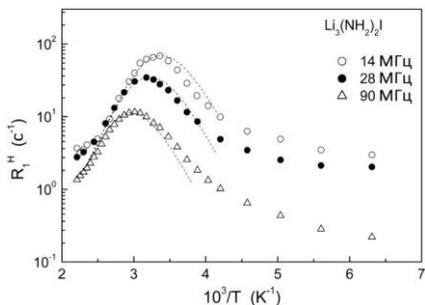
параметризации данных по спин-решеточной релаксации протонов с двумя пиками  $R_1^H(T)$ , мы использовали модель, основанную на двух сосуществующих процессах движения атомов Н с частотами перескоков  $\tau_i^{-1}$  ( $i = 1, 2$ ), принимая что  $i = 1$  соответствует более быстрому процессу (приводящему к пику  $R_1^H$  при низкой температуре). Для обоих процессов предполагалось также гауссово распределение энергий активации. Результаты аппроксимации  $R_1^H(T)$  в интервале температур 160 – 548 К показаны сплошными кривыми на рис. 7. Соответствующие параметры движения:  $\tau_{01} = 1.1 \times 10^{-14}$  с,  $E_{a1} = 236$  мэВ и  $\Delta E_{a1} = 9$  мэВ (для реориентаций  $\text{ВН}_4$ ), и  $\tau_{02} = 2.4 \times 10^{-16}$  с,  $E_{a2} = 594$  мэВ и  $\Delta E_{a2} = 31$  мэВ (для реориентаций  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ ).

**В пятой главе** представлены результаты исследования атомного движения в амиде-йодиде лития  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ , полученные в ходе этой работы методом ЯМР.

На рис. 9 показаны скорости спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$ ,  $R_1^{\text{Li}}$ , измеренные на двух резонансных частотах, в зависимости от обратной температуры. Зависящий от частоты пик  $R_1^{\text{Li}}(T)$  вблизи комнатной температуры возникает из-за процесса диффузии  $\text{Li}^+$ , что согласуется с данными по ширине линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Обнаруженная амплитуда пика  $R_1^{\text{Li}}(T)$  в  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  намного больше, чем ожидается от вклада диполь-дипольных взаимодействий спинов  ${}^7\text{Li}$ . Отсюда мы можем заключить, что пик  $R_1^{\text{Li}}(T)$  в  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  определяется флуктуациями квадрупольного взаимодействия. Для аппроксимации данных по  $R_1^{\text{Li}}(T)$  на двух резонансных частотах использовалась модель с гауссовым распределением энергии активации  $E_a^d$  для диффузионного движения  $\text{Li}^+$ . Результаты аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 9; соответствующие параметры движения:  $E_a^d = 0.38 \pm 0.01$  эВ,  $\Delta E_a^d = 0.023 \pm 0.006$  эВ, и  $\tau_{a0} = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-15}$  с. На рис. 10 показано поведение скоростей спин-решеточной релаксации  ${}^1\text{H}$ ,  $R_1^H$ , на трех резонансных частотах в зависимости от обратной температуры. Зависящий от частоты пик  $R_1^H(T)$  наблюдается в той же температурной области, что и пик  $R_1^{\text{Li}}(T)$ . Поэтому пик скорости релаксации  ${}^1\text{H}$  может быть обусловлен тем же процессом движения (перескоки  $\text{Li}^+$ ), что и пик скорости релаксации  ${}^7\text{Li}$ . Наши оценки показали, что наблюдаемая



**Рис. 9.** Скорости спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$ , измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  в зависимости от обратной температуры.



**Рис. 10.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  в зависимости от обратной температуры.

амплитуда пика  $R_1^{\text{H}}(T)$  может быть объяснена только диполь-дипольным взаимодействием  ${}^1\text{H} - {}^7\text{Li}$  в данном соединении. Поэтому нет необходимости привлекать какие-либо реориентационные процессы анионов для описания пика скорости релаксации  ${}^1\text{H}$ . Чтобы продемонстрировать это более ясно, мы попытались описать данные по  $R_1^{\text{H}}(T)$  в области пика, используя набор параметров движения  $\text{Li}$ , полученный из анализа скоростей релаксации  ${}^7\text{Li}$  (см. выше). Результаты описания данной моделью в температурной области 240 – 430 К показаны пунктирными линиями на рис. 10. Как можно видеть из данного рисунка, удовлетворительное описание данных по скорости релаксации  ${}^1\text{H}$  в области пика на трех частотах может быть достигнуто с использованием параметров диффузионного движения  $\text{Li}^+$ . Особенности поведения  $R_1^{\text{H}}(T)$  выше 420 К (рис. 10) обусловлены возбуждением трансляционной диффузии групп  $\text{NH}_2$  с частотами перескоков, превышающими  $10^5 \text{ c}^{-1}$ , что согласуется с данными по ширине линии ЯМР  ${}^1\text{H}$ .

Резюмируя результаты наших ЯМР исследований на ядрах  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^1\text{H}$ , мы можем заключить, что высокая подвижность катионов  $\text{Li}^+$  в  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  не связана с реориентациями групп  $\text{NH}_2$ , а обусловлена

структурными особенностями данного соединения<sup>1</sup>. В структуре литиевой подрешетки  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  кристаллографически неэквивалентные позиции Li (Li1 и Li2) образуют чередующиеся слои перпендикулярные оси *c*. Поскольку позиции Li1 и Li2 полностью заняты, важную роль в подвижности  $\text{Li}^+$  в решетке могут играть междоузлия. Структурный анализ  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  выявил три типа междоузлий большого объема между тетраэдрами  $\text{N}_3\text{I}$  (позиции *2b* и два типа позиций *6c*)<sup>1</sup>, которые могут служить промежуточными позициями в процессе диффузии  $\text{Li}^+$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что частичное замещение анионов  $[\text{BH}_4]^-$  в борогидриде  $\text{NaBH}_4$  на анионы галогенов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) приводит к значительным изменениям частот реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ : при замещении на анион  $\text{Cl}^-$  наблюдается замедление реориентаций, а при замещении на анион  $\text{I}^-$  происходит их ускорение. Эти изменения частот реориентационных перескоков коррелируют с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов. Полученные результаты показывают, что параметры реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  очень чувствительны к структуре их ближайшего окружения в борогидридах.
2. Для новых биметаллических борогидридов  $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) со структурой перовскитного типа определены температурные зависимости частот реориентационных перескоков групп  $\text{BH}_4$ . Установлено, что структурные переходы этих соединений в высокотемпературные кристаллические фазы (вблизи 345 К для  $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ , 400 К для  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  и 510 К для  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ ) сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп  $\text{BH}_4$  с частотами перескоков, превышающими  $10^5 \text{ c}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> Matsuo, M. et al. Synthesis and Lithium Fast-Ion Conductivity of a New Complex Hydride  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  with Double-Layered Structure // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 2702–2704.

3. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в клозо-борате  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и карбо-замещенных клозо-боратах  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ ,  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ ,  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Замещение одного атома бора на атом углерода в комплексных анионах ( $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ) приводит к понижению точек фазовых переходов порядок-беспорядок до температур, близких к комнатной, что делает неупорядоченные фазы карбо-замещенных клозо-боратов перспективными для использования в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.
4. В комплексном гидриде  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  обнаружена исключительно высокая диффузионная подвижность ионов лития с частотой перескоков, достигающей  $10^8 \text{ c}^{-1}$  вблизи комнатной температуры. Показано, что такая подвижность ионов лития не связана с реориентационным движением групп  $\text{NH}_2$ . При температурах выше 420 К обнаружена трансляционная диффузия групп  $\text{NH}_2$  с частотами перескоков, превышающими  $10^5 \text{ c}^{-1}$ .

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-closo-decaborate / T.J. Udovic, M. Matsuo, W.S. Tang, H.Wu, V.Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, J.J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 7622–7626.
- A2. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Atomic Motion in Borohydride-Based Materials: Fast Anion Reorientations and Cation Diffusion / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645S. – P. S428–S433.
- A3. Effects of Partial Halide Anion Substitution on Reorientational Motion in NaBH<sub>4</sub>: a Nuclear Magnetic Resonance Study / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, N. Verdal, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 636. – P. 293–297.
- A4. Atomic Motion in the Complex Hydride Li<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I: <sup>7</sup>Li and <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Studies / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 13459–13464.
- A5. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides ACa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = K, Rb, or Cs) / R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 19689–19696.
- A6. Anion Reorientations and Cation Diffusion in LiCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub> and NaCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>: <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, and <sup>23</sup>Na NMR Studies / A. V. Skripov, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, W. S. Tang, V. Stavila, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 26912–26918.
- A7. Liquid-like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarbocloso-decaborates near or at Room Temperature / W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A.A. Talin, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T.J. Udovic // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – V. 6. – 1502237.
- A8. Comparison of Anion Reorientational Dynamics in MCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub> and M<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (M = Li, Na) via Nuclear Magnetic Resonance and Quasielastic Neutron Scattering Studies / A. V. Soloninin, M. Dimitrievska, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, W. S. Tang, V. Stavila, S. Orimo, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 1000–1012.

- A9. NMR study of reorientational and translational motion of  $\text{BH}_4$  groups in novel bimetallic perovskite-type borohydrides / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // XVII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”: Book of Abstracts, 22–27 June 2014. – Kazan, 2014. – P. 71–74.
- A10. Reorientational and translational motion of  $\text{BH}_4$  groups in novel bimetallic borohydrides  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  and  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ : results of NMR study / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications”: Book of Abstracts, 23–27 June 2014. – Kazan, 2014. – P. 90.
- A11. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in New Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides  $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$  and  $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$  / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, P. Schouwink, A.V. Skripov, R. Cerny // 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications: Book of Abstracts, 20–25 July 2014. – Manchester, 2014. – P. 345.
- A12. New Hybrid Materials via a Combination of Imidazolates and Complex Hydrides: First Compounds and Further Perspectives / F.J. Morelle, V. Ban, A. Miglio, R.V. Skoryunov, A.V. Skripov, G. Hautier, Y. Filinchuk // 29th European Crystallographic Meeting: Book of Abstracts, 23–28 August 2015. – Rovinj, 2015. – P. 451.
- A13. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the complex hydride  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  / R.V. Skoryunov, A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo // XVIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”: Book of Abstracts, 26–30 October 2015. – Kazan, 2015. – P. 80–82.
- A14. Anion Reorientations and Cation Diffusion in  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ):  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR Studies / A. V. Soloninin, A. V. Skripov, O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, W. S. Tang, V. Stavila, T. J. Udovic // International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application»: Book of Abstracts, 21–23 April 2016. – Kazan, 2016. – P. 83.
- A15. Dynamical Properties of Mixed-Anion Hydroborates  $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  and  $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ : Nuclear Magnetic Resonance Studies / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, Y. Sadikin, M. Brighi, P. Schouwink, R. Cerny // 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications: Book of Abstracts, 7–12 August 2016. – Interlaken, 2016. – P. 345.