

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.622:539.143.43:539.171.115

РЕОРИЕНТАЦИИ АНИОНОВ И ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КЛОЗО-БОРАТАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР И КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. А. В. Скрипов^{a,*}, О. А. Бабанова^a, Р. В. Скорюнов^a, А. В. Солонинин^a

^a Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Методами ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов изучены динамические свойства клозо-бората натрия $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы на основе SiO_2 , в широком диапазоне температур. Обнаружено, что внедрение клозо-бората в нанопоры приводит к подавлению фазового перехода порядок — беспорядок и к сохранению ориентационно-разупорядоченной фазы с высокой реориентационной подвижностью анионов и высокой диффузионной подвижностью катионов вплоть до низких температур. Статья подготовлена по материалам доклада на конференции РНИКС-2023.

Ключевые слова: ионные проводники, диффузия, реориентации, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов

DOI: 10.31857/S0015323024030099, **EDN:** WTMTLK

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию динамических свойств клозо-боратов щелочных металлов обусловлен тем, что некоторые из этих соединений обнаруживают высокую ионную проводимость [1], что делает их перспективными твердыми электролитами для электрохимических источников тока. Как правило, высокая ионная проводимость появляется выше температур структурных фазовых переходов порядок — беспорядок, тогда как в упорядоченных низкотемпературных фазах ионная проводимость остается низкой. Для большинства исследованных клозо-боратов щелочных металлов фазовые переходы порядок — беспорядок наблюдаются при температурах выше комнатной; поэтому для практического использования этих соединений в качестве твердых электролитов необходимо каким-либо образом понизить температуру фазовых переходов или же полностью подавить их. В качестве возможных методов стабилизации неупорядоченной фазы с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре использовали измельчение клозо-боратов в шаровой мельнице [2] и приготовление твердых растворов со смешанными анионами [3–5]. Еще один метод стабилизации неупорядо-

ченной фазы, предложенный в недавней работе [6], основан на внедрении клозо-бората в нанопористую матрицу.

Кристаллические клозо-бораты являются ионными соединениями, состоящими из катионов щелочных металлов и комплексных двухвалентных (таких как $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$) или одновалентных (таких как $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$) анионов. Особенность динамики этих соединений состоит в том, что комплексные анионы участвуют в очень быстром реориентационном (вращательном) движении, которое может быть связано и с трансляционной диффузией катионов [7, 8]. Как правило, переход из ориентационно-упорядоченной низкотемпературной фазы в ориентационно-разупорядоченную высокотемпературную фазу клозо-боратов щелочных металлов сопровождается как резким ускорением (более чем на два порядка величины) реориентаций комплексных анионов, так и резким увеличением частоты диффузионных перескоков катионов [7, 8]. Для карбозамещенного клозо-бората натрия $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, который будет рассмотрен в данной работе, такой фазовый переход первого рода наблюдается вблизи 370 К [9, 10]. Схематический вид икосаэдрического аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ представлен на рис. 1. В разупо-

порядоченной фазе $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ такие анионы образуют объемноцентрированную кубическую решетку, а катионы Na^+ занимают междоузлия этой решетки [9].

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет получить микроскопическую информацию о частотах атомных перескоков (в диапазоне 10^4 – 10^{11} с $^{-1}$) как для реориентаций анионов, так и для диффузионного движения катионов. Этот метод широко использовали для исследования динамических свойств клозо-боратов щелочных металлов [8]. Измерения методом ЯМР полезно дополнить экспериментами по некогерентному квазиупругому рассеянию нейтронов (КУРН), которые дают информацию как о частотах атомных перескоков (в диапазоне 10^8 – 10^{12} с $^{-1}$), так и о пространственных аспектах атомного движения [11]. Поскольку сечение некогерентного рассеяния нейтронов на протонах (^1H) более чем на порядок величины превышает соответствующие сечения рассеяния на всех остальных ядрах, рассеяние на протонах дает доминирующий вклад в измеряемое рассеяние для соединений, содержащих атомы водорода. Это означает, что метод КУРН может быть весьма эффективен для изучения быстрых реориентаций комплексных анионов в клозо-боратах, но неэффективен для исследования диффузии катионов щелочных металлов.

В настоящей работе методы ЯМР и КУРН использованы для изучения динамических свойств клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы трех различных типов на осно-

ве SiO_2 (SBA-15, KCC-1 и аморфно-упакованные наносферы). Часть результатов, относящихся к матрицам SBA-15 и KCC-1, была опубликована в нашей предшествующей работе [6]. Сравнительный анализ данных, полученных на исходном и пространственно-ограниченном клозо-борате, показал, что внедрение в нанопоры является универсальным и эффективным методом подавления фазового перехода порядок – беспорядок и сохранения высокой диффузионной подвижности при комнатной температуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный клозо-борат $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ был получен от компании Katchem. Нанопористая матрица SBA-15 (Sigma Aldrich) из SiO_2 с удельной площадью поверхности около 500 м 2 /г образует набор параллельных цилиндрических пор со средним диаметром 8 нм. Нанопористая матрица KCC-1 [12], полученная от компании Strem, представляет из себя набор наносфер из SiO_2 с характерными “отростками” (фибрами), обеспечивающими большую удельную площадь поверхности (700 м 2 /г). Третья использованная матрица образует набор аморфно-упакованных наносфер из SiO_2 со средним диаметром 7 нм. В дальнейшем для краткости мы будем обозначать эту матрицу APN-7. Внедрение $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопоры проводили путем инфильтрации водного раствора клозо-бората с последующим удалением воды в вакууме при температуре 473 К. После удаления воды образцы запаивали в вакууме в кварцевые ампулы. Как показали рентгеновские дифракционные исследования, в условиях пространственного ограничения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ сохраняет базовые структурные особенности своей неупорядоченной фазы.

Низкополевые измерения параметров ЯМР ^1H проводили на импульсном спектрометре, описанном в работе [7], на частотах $\omega/2\pi = 14$ и 28 МГц. Типичные длительности 90°-ных радиочастотных импульсов составляли 2–3 микросекунды. Резонансную ячейку с образцом помещали в проточный криостат Oxford Instruments CF1200, использующий жидкий азот и жидкий гелий в качестве охлаждающих агентов. Температура образца, измеряемая термпарой хромель – (Au-Fe), стабилизировалась в пределах ± 0.1 К. Высокополевые измерения параметров ЯМР ^{23}Na проводили на импульсном спектрометре Bruker AVANCE III 500 на частоте 132.3 МГц. Скорости спин-решеточной релаксации ядерных спинов измеряли методом насыщения–восстановления. Спектры ЯМР регистрировали с помощью преобразования Фурье от сигналов спинового солид-эха. Все эксперименты по квазиупругому рассеянию

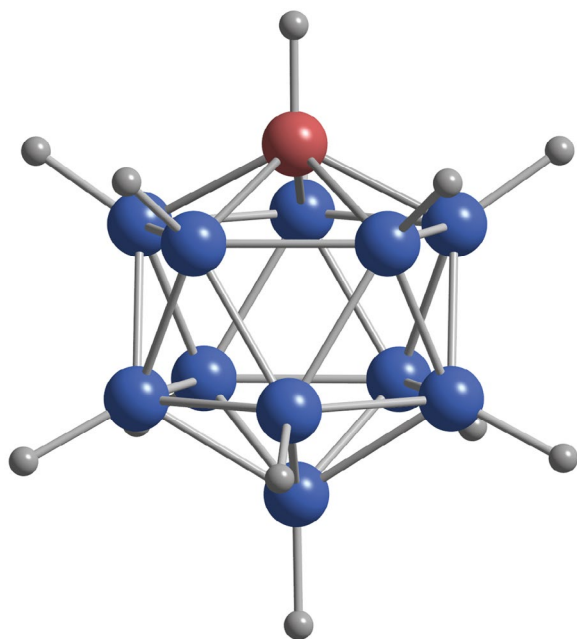


Рис. 1. Схематический вид икосаэдрического аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$. Большие синие сферы: атомы В; большая красная сфера: атом С; малые серые сферы: атомы Н.

нейтронов проводили в Национальном институте стандартов и технологии (NIST) в США на спектрометре обратного рассеяния HFBS с разрешением по энергии 0.8×10^{-6} эВ и на время-пролетном спектрометре DCS в двух различных конфигурациях с разрешением по энергии 17×10^{-6} эВ и 30×10^{-6} эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее эффективным инструментом зондирования реориентационного движения анионов является измерение скорости спин-решеточной релаксации протонов, R_1^H , в широких интервалах температур и на различных резонансных частотах. На рис. 2 представлены результаты измерения R_1^H для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры на частотах 14 и 28 МГц. Для сравнения показано поведение R_1^H в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [10], в котором реализуется фазовый переход порядок–беспорядок вблизи 370 К. Этот переход из упорядоченной фазы в разупорядоченную сопровождается резким увеличением частоты реориентационных перескоков, τ^{-1} .

Как видно из рис. 2, поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов для клозо-бората, внедренного в нанопористую матрицу, радикально отличается от соответствующего поведения для исходного клозо-бората. Для систем

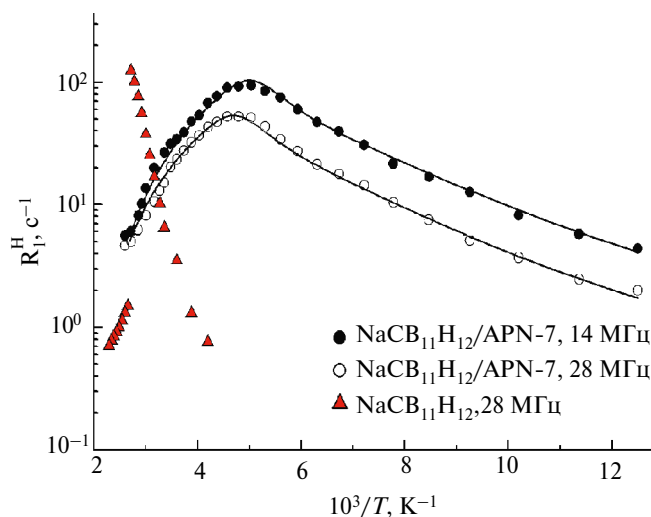


Рис. 2. Скорости спин-решеточной релаксации протонов для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации данных в трехпиковой модели. Для сравнения показано поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [10] на частоте 28 МГц.

с быстро реориентирующимися анионами доминирующий вклад в измеряемые значения R_1^H дает механизм, связанный с модуляцией диполь-дипольных взаимодействий между ядерными спинами за счет перескоков атомов H [13]. Для этого механизма скорость релаксации $R_1^H(T)$ должна проходить через максимум при температуре, при которой частота перескоков τ^{-1} становится приблизительно равной резонансной частоте ω . Таким образом, положение максимума $R_1^H(T)$ позволяет сравнить атомную подвижность в различных системах: в системах с более высокой подвижностью максимум должен быть сдвинут в сторону низких температур. Для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, максимум скорости релаксации наблюдается вблизи 200 К (рис. 2); это означает, что уже при такой температуре частота реориентационных перескоков τ^{-1} достигает приблизительно 10^8 с^{-1} . Для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ максимум скорости релаксации не достигается вплоть до температуры 370 К, при которой происходит скачкообразное уменьшение R_1^H и изменение знака ее температурной зависимости (рис. 2), что свидетельствует о резком увеличении частоты реориентационных перескоков при фазовом переходе порядок–беспорядок. Таким образом, сравнение результатов, полученных для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ и исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ позволяет сделать вывод, что внедрение в нанопористую матрицу APN-7 приводит к подавлению фазового перехода и к сохранению высокой реориентационной подвижности анионов вплоть до низких температур. Подобный вывод был сделан ранее для этого клозо-бората, внедренного в нанопористую матрицу SBA-15 [6].

Сохранение быстрых реориентаций анионов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ вплоть до низких температур согласуется также с данными по ширине линии ЯМР ^1H , представленными на рис. 3. В области температур, где реориентационное движение “заморожено” на шкале частот ЯМР, ширина линии на половине высоты, Δ_H , определяется вторым моментом для диполь-дипольных взаимодействий спинов ^1H в “жесткой” решетке [13]. Для клозо-боратов типичные значения Δ_H при низких температурах составляют 45–55 кГц [8]. При повышении температуры происходит сужение линии ЯМР ^1H , поскольку диполь-дипольные взаимодействия спинов ^1H частично усредняются за счет реориентационных перескоков протонов. Существенное сужение линии наблюдается при температурах, при которых частота перескоков становится сравнимой с низкотемпературным значением Δ_H [13]; при этих температурах зависи-

мость $\Delta_H(T)$ обнаруживает характерную “ступеньку”. Таким образом, положение данной “ступеньки” указывает на область температур, в которой значения τ^{-1} достигают приблизительно 10^5 с^{-1} . Для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ такая “ступенька” наблюдается вблизи 230 К (рис. 3). Для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ область существенного сужения линии ЯМР ^1H сдвинута в сторону низких температур (рис. 3), что свидетельствует о сохранении достаточно высокой реориентационной подвижности анионов в пространственно-ограниченной системе вплоть до криогенных температур. Следует также отметить, что, в отличие от диффузии на далекие расстояния, реориентационное движение анионов приводит лишь к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов ^1H [8]; поэтому при $T > 380 \text{ К}$ ширина линии ЯМР не падает до очень малых значений, а выходит на плато (рис. 3).

Стандартная модель спин-решеточной релаксации за счет модуляции диполь-дипольных взаимодействий [13] предсказывает, что в пределе медленного движения ($\omega\tau \gg 1$) скорость релаксации R_1^H пропорциональна $\omega^{-2}\tau^{-1}$, а в пределе быстрого движения ($\omega\tau \ll 1$) R_1^H пропорциональна τ и не зависит от резонансной частоты ω . Если частота перескоков меняется с температурой по обычному аррениусовскому закону

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

где E_a — энергия активации движения, k_B — постоянная Больцмана, можно ожидать, что график зависимости $\ln R_1^H$ от $1/T$ будет линейным в пределах как медленного, так и быстрого движения

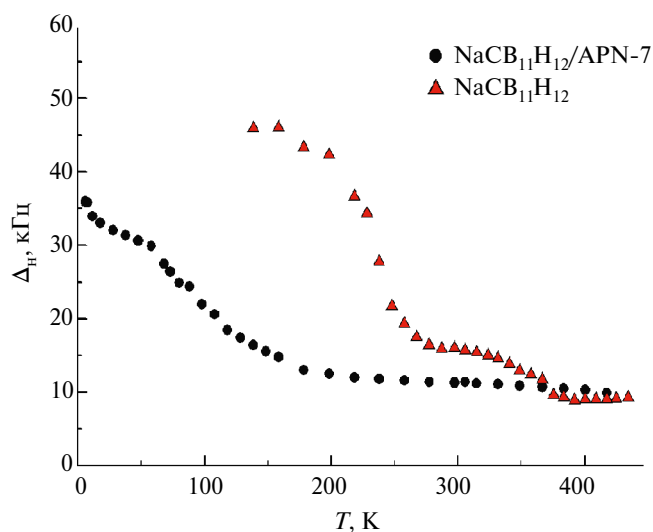


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЯМР ^1H на половине высоты, измеренные на частоте 28 МГц, для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, и для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$.

с наклоном $-E_a/k_B$ и E_a/k_B соответственно. Как видно из рис. 2, поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ значительно отклоняется от предсказаний стандартной модели. Во-первых, на графике зависимости $\ln R_1^H$ от $1/T$ наблюдаемый высокотемпературный склон оказывается круче, чем низкотемпературный склон. Во-вторых, на этом графике имеются точки перегиба. В-третьих, частотная зависимость R_1^H на низкотемпературном склоне оказывается существенно слабее, чем предсказанная зависимость ω^{-2} . Все эти особенности можно удовлетворительно описать в рамках трехпиковой модели [14], предполагающей сосуществование трех типов ($i = 1, 2, 3$) реориентационного движения с различными характерными частотами и присутствие некоторого распределения частот перескоков для наиболее быстрого реориентационного процесса ($i = 1$). В качестве таких типов реориентационного движения могут выступать вращения вокруг разных осей симметрии комплексного аниона [14]. Для параметризации распределения частот перескоков мы применили простейший подход, связанный с использованием гауссова распределения энергий активации [15]. Параметрами нашей модели являются средняя энергия активации $\bar{E}_{a1}$, дисперсия ΔE_{a1} , энергии активации E_{a2} и E_{a3} , предэкспоненциальные факторы в аррениусовском законе (1), τ_{0i} , а также амплитудные факторы A_i ($i = 1, 2, 3$), характеризующие величину флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия спинов ^1H для i -го типа реориентаций. Используя такой же подход, как и в работе [14], мы ищем набор параметров, обеспечивающий наилучшее согласие между модельными расчетами и экспериментальными данными по $R_1^H(T)$ на двух резонансных частотах одновременно. Реализацию данного подхода проводили в рамках разработанной авторами программы многопараметровой аппроксимации, минимизирующей отклонения модели от эксперимента по двум наборам экспериментальных данных на разных резонансных частотах. Результаты такой аппроксимации для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ показаны сплошными линиями на рис. 2; соответствующие параметры движения для трех реориентационных процессов: $\bar{E}_{a1} = 181 \pm 14 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a1} = 53 \pm 3 \text{ мэВ}$, $\tau_{01} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ с}$; $E_{a2} = 197 \pm 14 \text{ мэВ}$, $\tau_{02} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ с}$; $E_{a3} = 245 \pm 18 \text{ мэВ}$, $\tau_{03} = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ с}$. Результирующие значения амплитудных факторов: $A_1 = (4.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$; $A_2 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$; $A_3 = (3.1 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ с}^{-2}$. Отметим, что значение средней энергии активации $\bar{E}_{a1}$ для самого

быстрого реориентационного процесса в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ близко к значению энергии активации для высокотемпературной фазы исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (177 мэВ [10]). Аналогичный результат был получен также для быстрого реориентационного процесса в клозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в нанопористую матрицу SBA-15 (178 мэВ [6]).

Информация о частотах реориентационных перескоков анионов может быть получена и из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов. Для систем, в которых наблюдается локальное движение атомов H, спектры КУРН представляют собой суперпозицию двух линий, центрированных на нулевой переданной энергии: чисто упругой линии с шириной, определяемой функцией разрешения спектрометра, и более широкой лоренцевой компоненты с шириной Γ , пропорциональной частоте перескоков τ^{-1} , $\Gamma = 2\hbar/\tau$ [11]. На рис. 4 представлены данные по частоте реориентационных перескоков, полученные из экспериментов по КУРН для клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы SBA-15 и KCC-1 [6], а также для высокотемпературной фазы исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [16]. Вертикальным штрихом на рис. 4 показана температура фазового перехода в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$; ниже этой температуры частота перескоков в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ падает на

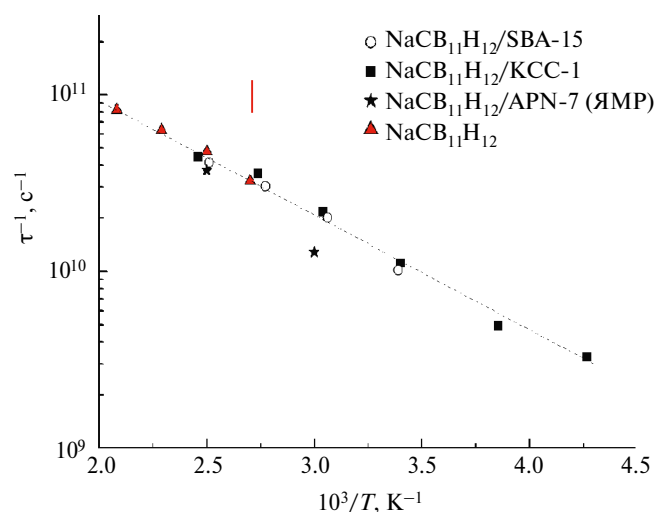


Рис. 4. Зависимости частоты реориентационных перескоков анионов от обратной температуры по данным КУРН для клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы SBA-15 и KCC-1, и для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [16]. Штриховой линией представлена аррениусовская аппроксимация данных КУРН. Вертикальным штрихом показана температура фазового перехода в исходном $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Звездочками представлены значения τ^{-1} , найденные из аппроксимации данных ЯМР для быстрого реориентационного процесса в клозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в матрицу APN-7.

два порядка величины и выходит за возможные пределы измерений с помощью КУРН. Как видно из рис. 4, в наноструктурированных клозо-боратах фазовый переход порядок–беспорядок подавляется, и температурная зависимость частоты реориентаций является продолжением аррениусовской зависимости $\tau^{-1}(T)$ для неупорядоченной фазы исходного соединения. Энергия активации для реориентационного движения, оцененная по данным КУРН, составляет 118 ± 9 мэВ.

На рис. 4 представлены также значения τ^{-1} при $T = 333$ К и 400 К, найденные из аппроксимации данных по скорости спин-решеточной релаксации протонов для быстрого реориентационного процесса в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$. Значения частоты перескоков, найденные из данных ЯМР, близки к соответствующим результатам КУРН для других наноструктурированных систем; однако они обнаруживают более сильную температурную зависимость. Действительно, для целого ряда клозо-боратов энергии активации для реориентаций анионов, найденные по данным ЯМР, оказываются несколько выше соответствующих значений, определенных из экспериментов по КУРН [8]. Такое систематическое расхождение может быть связано с присутствием некоторого распределения частот реориентационных перескоков. Если для измерений $R_1^H(T)$ в широких интервалах температур и резонансных частот легко моделируются эффекты, обусловленные существованием распределения τ^{-1} [15], то выявить присутствие распределения по форме спектров КУРН весьма проблематично. В случае существования широкого распределения частот перескоков, стандартный анализ спектров КУРН приводит к недооценке изменений ширины спектров с температурой, поскольку при изменении температуры в “окно” измеряемых частот нейтронного спектрометра могут попадать разные части распределения [8].

Для зондирования диффузионного движения катионов в клозо-боратах можно использовать только измерения параметров ЯМР. На рис. 5 представлена зависимость измеренной скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na , R_1^{Na} , от обратной температуры для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$. В области температур 146–320 К зависимость $R_1^{\text{Na}}(T)$ с пиком вблизи 260 К типична для релаксационного механизма, обусловленного атомным движением. Высокое значение R_1^{Na} в максимуме свидетельствует о том, что этот максимум обусловлен флуктуациями ядерного квадрупольного взаимодействия при диффузионных перескоках катионов Na^+ . В точке максимума частота диффузионных перескоков

τ_d^{-1} достигает резонансной частоты ω [13], т.е. равняется приблизительно $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ вблизи 260 К. Таким образом, высокая диффузионная подвижность катионов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ наблюдается уже при температурах ниже комнатной. Заметим, что в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ максимум R_1^{Na} не достигается вплоть до температуры фазового перехода (370 К), где происходит резкое ускорение диффузии [10].

Как видно из рис. 5, кроме пика $R_1^{\text{Na}}(T)$ вблизи 260 К наблюдается также дополнительный рост скорости спин-решеточной релаксации ^{23}Na при $T > 330 \text{ К}$. Похожее поведение $R_1^{\text{Na}}(T)$, обнаруженное ранее для кллозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопористой матрице SBA-15 [6], указывает на существование дополнительного (медленного) диффузионного процесса в пространственно ограниченном кллозо-борате.

Результаты измерения ширины линии ЯМР ^{23}Na на половине высоты для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ представлены на рис. 6. Сужение линии, наблюдаемое вблизи 175 К, свидетельствует об усреднении диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий для спинов ^{23}Na при диффузионных перескоках ионов натрия. Частота таких перескоков достигает приблизительно 10^4 с^{-1} в области наблюдаемой “ступеньки”. Следует отметить, что в отличие от линии ЯМР ^1H (рис. 3), ширина линии ЯМР ^{23}Na при высоких температурах уменьшается до очень малых значений ($< 1 \text{ кГц}$), сравнимых с теми, которые обусловлены неоднородностью магнитного поля. Такое поведение показывает, что сужение линии ЯМР ^{23}Na в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$

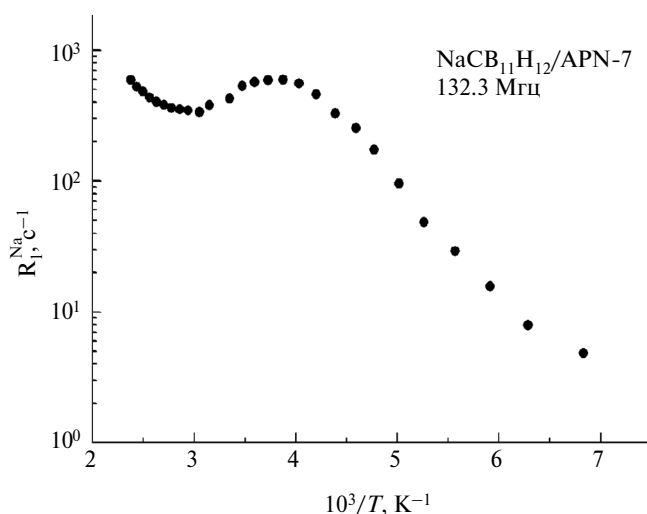


Рис. 5. Скорость спин-решеточной релаксации ^{23}Na в кллозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в нанопористую матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры.

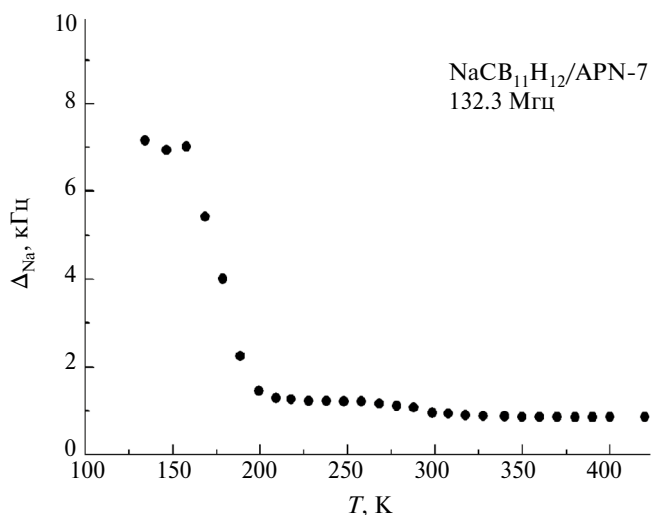


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^{23}Na на половине высоты, измеренная на частоте 132.3 МГц, для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7.

определяется диффузией катионов на далекие расстояния [8], а не каким-либо типом локального атомного движения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения параметров ядерного магнитного резонанса и спектров квазиупругого рассеяния нейтронов показали, что внедрение кллозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопористые матрицы на основе SiO_2 является эффективным методом подавления фазового перехода порядок — беспорядок в этом соединении и сохранения фазы с высокой реориентационной подвижностью анионов и высокой диффузионной подвижностью катионов вплоть до низких температур.

Основную роль в наблюдаемых эффектах играют, по-видимому, взаимодействия с поверхностью нанопористых матриц и пространственные ограничения, которые не позволяют реализоваться ориентационному упорядочению в кллозо-борате.

Качественно подобные результаты по атомной подвижности получены при внедрении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в различные исследованные нанопористые матрицы на основе SiO_2 (SBA-15, KCC-1, APN-7). Однако макроскопическая проводимость таких нанокомпозитов может зависеть от их морфологии. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23–23–00028 <https://rscf.ru/project/23-23-00028/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Udovic T.J., Matsuo M., Unemoto A., Verdal N., Stavila V., Skripov A.V., Rush J.J., Takamura H., Orimo S. Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3750–3752.
2. Tang W.S., Matsuo M., Wu H., Stavila V., Unemoto A., Orimo S., Udovic T.J. Stabilizing lithium and sodium fast-ion conduction in solid polyhedral-borate salts at device-relevant temperatures // Energy Storage Mater. 2016. V. 4. P. 79–83.
3. Tang W.S., Yoshida K., Soloninin A.V., Skoryunov R.V., Babanova O.A., Skripov A.V., Dimitrievska M., Stavila V., Orimo S., Udovic T.J. Stabilizing superionic-conducting structures via mixed-anion solid solutions of monocarba-closo-borate salts // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. P. 659–664.
4. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D., Remhof A., Hagemann H., Battaglia C. A highly stable sodium solid-state electrolyte based on a dodeca/deca-borate equimolar mixture // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4195–4198.
5. Brighi M., Murgia F., Černý R. Closo-hydroborate sodium salts as an emerging class of room-temperature solid electrolytes // Cell Rep. Phys. Sci. 2020. V. 1. No. 100217.
6. Andersson M.S., Stavila V., Skripov A.V., Dimitrievska M., Psurek M.T., Leão J.B., Babanova O.A., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Karlsson M., Udovic T.J. Promoting persistent superionic conductivity in sodium monocarba-closo-dodecaborate $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ via confinement within nanoporous silica // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. P. 16689–16699.
7. Skripov A.V., Babanova O.A., Soloninin A.V., Stavila V., Verdal N., Udovic T.J., Rush J.J. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (A = Na, K, Rb, Cs): Anion reorientations and Na^+ mobility // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 25961–25968.
8. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Skoryunov R.V. Anion and cation dynamics in polyhydroborate salts: NMR studies // Molecules. 2020. V. 25. No. 2940.
9. Tang W.S., Unemoto A., Zhou W., Stavila V., Matsuo M., Wu H., Orimo S., Udovic T.J. Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 3637–3645.
10. Skripov A.V., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Tang W.S., Stavila V., Udovic T.J. Anion reorientations and cation diffusion in $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$: ^1H , ^7Li , and ^{23}Na NMR studies // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 26912–26918.
11. Hempelmann R. Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion. Clarendon Press, 2000. 456 p.
12. Polshettiwar V., Cha D., Zhang X., Basset J.M. High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 9652–9656.
13. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press. 1961. 531 p. [Русский перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. ИИЛ, 1963. 554 с.]
14. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Hagemann H., Filinchuk Y. 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.
15. Markert J.T., Cotts E.M., Cotts R.M. Hydrogen diffusion in the metallic glass $a\text{-Zr}_3\text{RhH}_{3.5}$ // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6446–6452.
16. Dimitrievska M., Shea P., Kweon K., Bercx M., Varley J.B., Tang W.S., Skripov A.V., Stavila V., Udovic T.J., Wood B.C. Carbon incorporation and anion dynamics as synergistic drivers for ultrafast diffusion in superionic $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. No. 1703422.

Anion Reorientations and Cation Diffusion in Nanostructured Closo-Borates: NMR and Quasielastic Neutron Scattering Studies

A. V. Skripov^{1,*}, O. A. Babanova¹, R. V. Skoryunov¹, A. V. Soloninin¹

¹ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

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

Abstract – The dynamical properties of sodium closo-borate $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ embedded into SiO_2 -based nanoporous scaffolds have been studied by nuclear magnetic resonance (NMR) and quasielastic neutron scattering (QENS) over wide temperature ranges. It has been found that a confinement of the closo-borate in nanopores suppresses the order-disorder phase transition, retaining the orientationally disordered phase with high reorientational mobility of the anions and high diffusive mobility of the cations down to low temperatures. This paper is based on the presentation at the RNIKS-2023 conference.

Keywords: ionic conductors, diffusion, reorientation, nuclear magnetic resonance, neutron scattering