

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.788:539.219.3:539.143.43

**ПОДВИЖНОСТЬ АНИОНОВ И ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ  
В БОРОГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2019 г. А. В. Солонинин\*

*Институт физики металлов УрО РАН, 620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18*

*\*e-mail: alex.soloninin@imp.uran.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2018 г.

После доработки 05.06.2018 г.

Представлен широкий спектр экспериментальных исследований щелочных борогидридов  $M\text{BH}_4$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ), комплексных гидридов с замещенными анионами  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ ,  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  методом ядерного магнитного резонанса, спектроскопией квазиупругого рассеяния нейтронов и методом рентгеноструктурного анализа. Систематизированы значения энергий активации для реориентационного движения анионов в щелочных борогидридах, обсуждаются возможные конфигурации и типы прыжков групп  $\text{BH}_4$ . Показано, что энергия активации реориентаций групп  $\text{BH}_4$  в щелочных борогидридах не изменяется монотонно при увеличении радиуса катиона. Замещение анионов галоидами и амидами в комплексных гидридах приводит к повышению частоты реориентаций анионов при низких температурах, изменению трансляционной диффузии катионов за счет изменения кристаллической структуры, появления вакансий в решетке и влияния эффекта “гребного колеса”. Продемонстрирована взаимосвязь между типом реориентации анионов, диффузией катионов и кристаллической структурой.

*Ключевые слова:* ядерный магнитный резонанс, диффузия, водород, борогидрид

**DOI:** 10.1134/S0015323019010042

**ВВЕДЕНИЕ**

Водород как топливо может храниться в газообразном, жидком и твердом состоянии. Хранение водорода в твердом состоянии рассматривается как перспективное направление в программе водородной энергетики. К настоящему времени проведено огромное количество исследований, чтобы синтезировать гидриды с низкими температурами абсорбции и десорбции, высокими весовыми и объемными плотностями водорода, хорошим сопротивлением к окислению, хорошей обратимостью, быстрой кинетикой, умеренной термодинамической стабильностью, безопасностью и низкой стоимостью [1, 2]. Однако гидриды, которые удовлетворяли бы всем этим требованиям, пока не созданы. Комплексные гидриды: амиды, аланаты, борогидриды привлекают внимание исследователей из-за их высоких весовых и объемных плотностей водорода [3, 4], а также возможности их использования в качестве материалов для хранения водорода и в качестве твердых электролитов [5, 6]. Щелочные борогидриды или тетрагидробораты  $M\text{BH}_4$  рассматриваются как перспективные материалы для хранения водорода [5, 7]. Объемные и весовые плотности водорода в этих соединениях очень высокие, но стабильность этих борогидридов по отношению к

термическому разложению, образованию боранов и медленная сорбционная кинетика остаются главными недостатками для практического применения. Однако термическая стабильность и кинетические параметры этих материалов могут быть улучшены с помощью каталитических добавок, внедрением борогидридов в наноструктуры и частичным замещением катионов [8, 9]. В работе [10] рассматривается возможность получения водорода гидролизом борогидридов щелочных металлов.

Исследование динамики водорода в комплексных гидридах может прояснить способы улучшения их свойств в качестве материалов для хранения водорода. В этой работе представлены данные о динамических свойствах катионов и анионов в борогидридах щелочных металлов и акцентируется внимание на исследованиях, выполненных в последнее время методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод позволяет исследовать частоты атомных перескоков в широком диапазоне от  $10^4$  до  $10^{12} \text{ c}^{-1}$  [11]. Важной особенностью метода ЯМР является то, что ядра водорода, бора, лития, натрия в борогидридах щелочных металлов могут служить локальными зондами атомного движения. Кроме того будут представлены результаты исследований структуры борогидридов, исследований движения методом квазиупругого

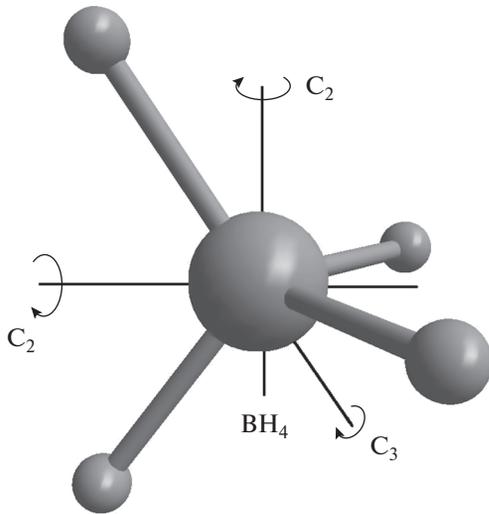


Рис. 1. Группа  $\text{BH}_4$  с осями реориентации: большая сфера – атом бора, малые сферы – атомы водорода.

рассеяния нейтронов (КУРН), а также будет показана взаимосвязь между типом реориентации анионов, диффузией катионов и кристаллической структурой.

### РЕОРИЕНТАЦИЯ АНИОНОВ В БОРОГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные тетрагидробораты представляют собой ионные кристаллы, состоящие из отрицательно заряженных ионов  $(\text{BH}_4)^-$  и положительно заряженных ионов металла  $\text{M}^+$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ . В этих борогидридах водород ковалентно связан и образует комплекс, где 4 атома водорода, окружающая центральный атом бора, образуют тетраэдр. Расстояние В–Н почти не зависит от иона металла и от кристаллической структуры [12]. Расположение тетраэдра в кристаллической решетке по отношению к катиону металла рассматривается как тридентатные, бидентатные и монодентатные конфигурации, что соответствует количеству связей между атомом металла и атомами водорода [12]. Группы  $\text{BH}_4$  могут совершать реориентации вокруг трех осей второго порядка,  $\text{C}_2$ , и вокруг четырех осей третьего порядка,  $\text{C}_3$ , рис. 1 [12].

При нормальных условиях эти борогидриды, кроме  $\text{LiBH}_4$ , имеют кубическую структуру. При температурах 190, 76, 44 и 27 К для  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  происходит фазовый переход в тетрагональную фазу (пространственные группы,  $Fm\bar{3}m$  и  $P4_2/nmc$ , соответственно). Борогидрид лития ниже 381 К переходит из гексагональной фазы (пространственная группа  $P6_3mc$ ) в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ) [13, 14]. Предполагается, что упорядочение групп  $\text{BH}_4$  в бо-

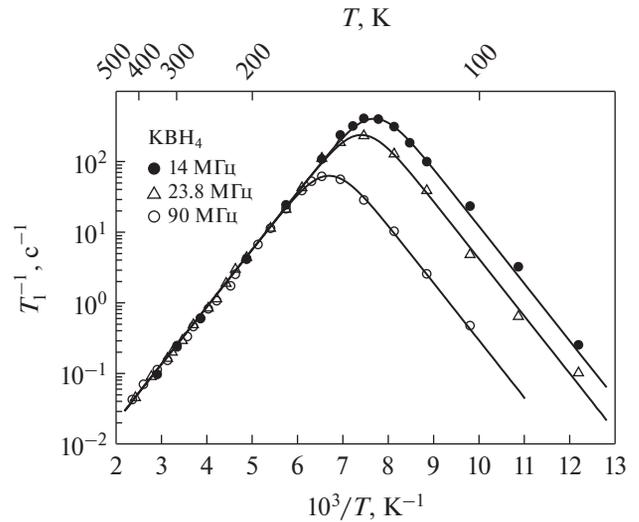
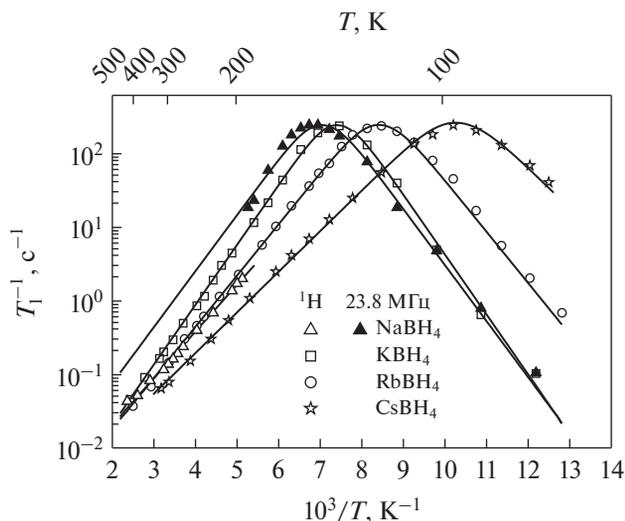


Рис. 2. Скорости спин-решеточной релаксации протонов на частотах 14, 23.8 и 90 МГц в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных моделью, описанной в работах [17, 19].

рогидридах вызывает структурный фазовый переход [14].

В работах [15–18] проведены исследования времен спин-решеточной релаксации и записаны спектры ЯМР кубических борогидридов в широком температурном и частотном диапазонах, что позволяет выявить наличие распределения частот перескоков атомов и сосуществование нескольких типов прыжкового движения с различными частотами. В качестве примера на рис. 2 представлены температурные зависимости скоростей спин-решеточных релаксаций  $T_1^{-1}$  на протонах, измеренных на трех резонансных частотах для  $\text{KBH}_4$ . Общими особенностями поведения скорости спин-решеточной релаксации протонов в борогидридах щелочных металлов является механизм релаксации, обусловленный ядерным диполь-дипольным взаимодействием, модулированным термически активированным атомным движением [19].

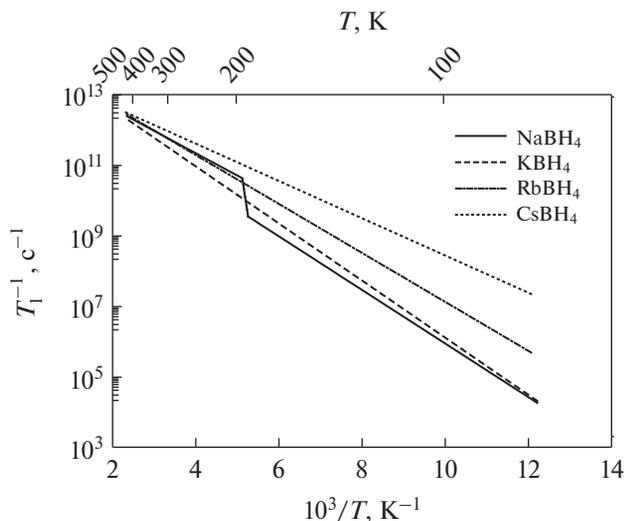
Для кубической фазы  $\text{KBH}_4$  скорость релаксации  $^1\text{H}$  демонстрирует частотно зависимый пик (рис. 2) при температуре, когда частота реориентационных перескоков  $\tau^{-1}$  становится приблизительно равной резонансной частоте  $\omega$ . Для оценки параметров движения используется стандартная теория [19], связывающая  $T_1^{-1}$  и  $\tau$ , а также, принимая во внимание диполь-дипольные взаимодействия  $^1\text{H}-^{11}\text{B}$  и  $^1\text{H}-^1\text{H}$  (см. уравнение (1) из работы 17), и соотношение Аррениуса. На рис. 3 представлены данные скоростей спин-решеточной релаксации в кубических борогидридах ше-



**Рис. 3.** Скорости спин-решеточной релаксации протонов на частоте 23.8 МГц в зависимости от обратной температуры для борогидридов щелочных металлов  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{RbBH}_4$  и  $\text{CsBH}_4$ . Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных моделью [17–19].

лочных металлов (открытые символы) и данные  $T_1^{-1}$  для упорядоченной тетрагональной фазы  $\text{NaBH}_4$  (темные треугольники), измеренные на одной частоте 23.8 МГц на протонах.

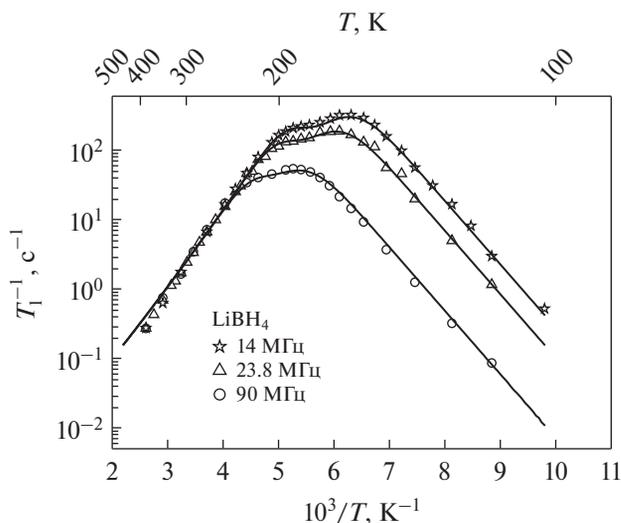
Для борогидрида натрия фазовый переход первого рода из тетрагональной фазы в кубическую фазу при температуре 190 К сопровождается резким уменьшением скорости спин-решеточной релаксации протонов.



**Рис. 4.** Температурные зависимости частот реориентаций групп  $\text{BH}_4$ , выведенные из аппроксимации данных по скоростям спин-решеточных релаксаций для борогидридов.

точной релаксации протонов. Это уменьшение скорости релаксации  $T_1^{-1}$  соответствует увеличению примерно на порядок частоты реориентационного перескока, так как на высокотемпературном склоне скорость релаксации пропорциональна  $\tau$ . Аппроксимация данных  $T_1^{-1}$  протонов кубической фазы  $\text{NaBH}_4$  выполнена по высокотемпературному склону [17]. На рис. 3 можно наблюдать смещение максимума скорости спин-решеточной релаксации для кубических борогидридов в сторону низких температур от борогидрида калия к борогидриду цезия. Это означает, что частота реориентационных перескоков групп  $\text{BH}_4$  возрастает с увеличением атомного номера катиона. Необходимо отметить, что измерение времени спин-решеточной релаксации в борогидридах позволяет проследить за изменениями частоты реориентаций групп  $\text{BH}_4$  в очень широком диапазоне. На рис. 4 представлены температурные зависимости  $\tau^{-1}$  в виде графика Аррениуса. Температурный диапазон линий на рис. 4 соответствует диапазону экспериментальных данных  $T_1^{-1}(T)$ . Как видно из рисунка, частоты реориентаций, например, в  $\text{KBH}_4$  изменяются примерно на 8 порядков величины.

Далее рассмотрим более сложный вид данных скоростей спин-решеточных релаксаций, полученных в работе [15], для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$ . На рис. 5 представлены температурные зависимости скоростей спин-решеточных релаксаций, измеренных на трех резонансных частотах, для низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ . В отличие



**Рис. 5.** Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов в зависимости от обратной температуры для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$ . Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных моделью [15, 19].

от рассмотренных выше кубических борогидридов, где наблюдается единственный максимум  $T_1^{-1}(T)$ , в борогидриде лития можно заметить в районе 180 К точку перегиба. Можно предположить, что  $T_1^{-1}(T)$  может быть описана суперпозицией двух пиков с различными наклонами и в  $\text{LiBH}_4$  существует два неэквивалентных типа тетраэдров  $\text{BH}_4$ , вращающихся с различными частотами. Однако дифракционные исследования [13, 20] не обнаружили двух типов тетраэдров. Предполагается [15], что каждый тетраэдр  $\text{BH}_4$  принимает участие в двух типах реориентационного движения – вращения вокруг осей второго и третьего порядков (см. рис. 1).

В табл. 1 представлены энергии активации, полученные в результате аппроксимации  $T_1^{-1}(T)$ , расстояния металл–бор, ионные радиусы и значения отношений  $\delta$ . Эти параметры представлены для орторомбической фазы соединения  $\text{LiBH}_4$  и для кубических борогидридов.

Как видно из табл. 1, для изоморфных кубических соединений наблюдается немонотонное изменение энергии активации  $E_a$  в зависимости от ионного радиуса катиона. Считается, что барьеры реориентаций групп  $\text{BH}_4$  в основном зависят от взаимодействий  $\text{M}-\text{H}$  [17, 21]. Необходимо отметить, что расстояния между катионами и группами  $\text{BH}_4$  могут отличаться от суммы соответствующих ионных радиусов,  $R_M + R_{\text{BH}_4}$ . Для  $\text{LiBH}_4$  существует две группы расстояний  $\text{Li}-\text{B}$ : одно короткое расстояние 2.374 Å с координацией через плоскость  $\text{BH}_3$  и три более длинные расстояния 2.548–2.567 Å с координацией через стороны  $\text{BH}_2$ . Значения  $d_{\text{M}-\text{B}}$  для кубических фаз  $\text{MBH}_4$  получены из исследований синхротронной рентгеновской дифракции на порошке при 293 К [14, 17]. В каждом случае группа  $\text{BH}_4$  имеет идеальное октаэдрическое окружение ионами металлов. Значения  $R_M$  – это “эффективный ионный радиус”, для тетракоординированных ионов ( $\text{M} = \text{Li}$ ) и гексакоординированных ионов ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Ионный радиус  $[\text{BH}_4]^-$  принимается равным 2.03 Å [18]. Отношение  $\delta$  – это величина отклонения расстояния  $\text{M}-\text{B}$  от суммы ионных радиусов. Более высокое значение  $\delta$  означает более сильное взаимодействие  $\text{M}-\text{H}(\text{B})$ . Поведение  $E_a$  и  $\delta$  демонстрирует хорошую корреляцию. Из табл. 1 видно, что при движении от борогидрида цезия к борогидриду калия взаимодействие между  $\text{M}$  и  $\text{H}(\text{B})$  возрастает и увеличивается  $E_a$ . Для  $\text{NaBH}_4$  сила взаимодействия металл–водород заметно уменьшается вследствие сокращения расстояния  $\text{M}-\text{B}$ , и это ослабление взаимодействия приводит к меньшему значению энергии активации реориентационного движения. Интересным результатом является то, что такая корреляция поддержи-

**Таблица 1.** Энергия активации  $E_a$ , расстояние  $d_{\text{M}-\text{B}}$ , ионный радиус  $R_M$ , отношение  $\delta = (R_M + R_{\text{BH}_4})/d_{\text{M}-\text{B}}$

Соединение	$E_a$ , мэВ	$d_{\text{M}-\text{B}}$ , Å	$R_M$ , Å	$\delta$
$\text{LiBH}_4$	251	2.374	0.59	1.1036
	182	2.554	0.59	1.0258
$\text{NaBH}_4$	126	3.082	1.02	0.9896
$\text{KBH}_4$	161	3.365	1.38	1.0134
$\text{RbBH}_4$	138	3.515	1.52	1.0100
$\text{CsBH}_4$	105	3.705	1.67	0.9987

вается для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$  с двумя значениями  $E_a$ . В работе [22] на основе экспериментальных данных времени спин-решеточной релаксации и расчетов вторых моментов показано, что низкотемпературный максимум скорости релаксации относится к вращению вокруг оси третьего порядка, а второй тип движения может быть либо  $C_3$ , либо  $C_2$  вращением. Однако такие оценки не могут быть использованы для однозначной идентификации типа реориентаций, соответствующих каждому максимуму скорости релаксации в борогидриде лития. Для решения этой проблемы должен быть использован более прямой метод, такой как квазиупругое рассеяние нейтронов [12, 23–25]. В работах [12, 23] показано, что для орторомбической низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$  ось вращения  $C_2$  группы  $\text{BH}_4$  не совпадает с симметрией решетки и барьеры для этой упорядоченной структуры больше вдоль  $C_2$  осей, чем вдоль  $C_3$ -осей. В кубических фазах борогидридов натрия и калия при вращении  $\text{BH}_4$  вдоль оси второго порядка сохраняется бидентатная конфигурация, тогда как вращение вокруг  $C_3$  осей предполагает неблагоприятное монодентатное промежуточное состояние. Таким образом, в кубических борогидридах наблюдаются большие барьеры для  $C_3$ -осей и меньшие для  $C_2$ -осей [12]. Поскольку правильный тетраэдр  $\text{BH}_4$  можно представить как куб, в вершинах которого расположены атомы водорода, то реориентационный механизм для кубических борогидридов можно интерпретировать как прыжки вокруг любой из трех осей  $C_4$  [24, 25]. Для тетрагональной фазы  $\text{NaBH}_4$  КУРН исследование продемонстрировало, что реориентации вокруг осей второго и третьего порядков имеют равные энергии [25]. В высокотемпературной гексагональной фазе  $\text{LiBH}_4$ , вследствие сильного разупорядочения тетраэдров [13], вращение происходит вокруг осей второго порядка [12].

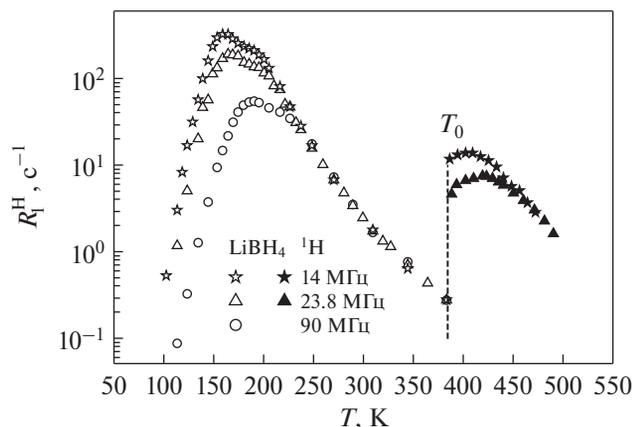


Рис. 6. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов для орторомбической и гексагональной фазы  $\text{LiBH}_4$ .

### ДИФфуЗИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В БОРОГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Измерения методом импедансной спектроскопии [26, 27] на борогидриде лития показали, что в области фазового перехода наблюдается увеличение ионной проводимости на три порядка. Электрическая проводимость при температуре выше 381 К составляет  $10^{-3} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$ , что сравнимо с литиевыми ионными проводниками при комнатной температуре [26]. Для других щелочных борогидридов такого эффекта не наблюдается. Методом ЯМР [15, 16, 26–29] в  $\text{LiBH}_4$  показано существование фазового перехода и определены параметры диффузии ионов лития и группы  $\text{BH}_4$ . На рис. 6 представлены скорости спин-решеточной релаксации  $R_1^{\text{H}}$  на трех резонансных частотах для низкотемпературной фазы и на двух частотах для высокотемпературной фазы борогидрида лития. Как видно из рисунка, переход из орторомбической фазы в гексагональную фазу приводит к резкому увеличению скорости релаксации и появлению частотной зависимости. Необходимо отметить, что для низкотемпературной фазы в интервале температур 230–380 К скорости спин-решеточной релаксации становятся частотно-независимыми, так как частоты перескоков  $\tau^{-1}$  в этом интервале температур намного выше, чем резонансные частоты ( $\omega\tau \ll 1$ ). Повторное появление частотной зависимости  $R_1^{\text{H}}$  для высокотемпературной фазы означает, что выше температуры фазового перехода  $T_0$  спин-решеточная релаксация определяется более медленными флуктуациями, чем ниже  $T_0$ . Действительно, согласно аппроксимации экспериментальных данных соотношением Аррениуса низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ , частоты реориентаций групп  $\text{BH}_4$  при  $T = 380 \text{ К}$  составляют  $2.1 \times 10^{11}$  и  $1.5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , в то время как

для высокотемпературной фазы частоты перескоков выше точки перехода  $T = 384 \text{ К}$  ниже, чем самая низкая частота  $\omega$ , т.е. меньше, чем  $8.8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  [15]. Таким образом, этот низкочастотный флуктуационный процесс выше  $T_0$  можно отнести к трансляционной диффузии ионов лития.

В работе [16] исследованы температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$  в зависимости от обратной температуры для гексагональной фазы  $\text{LiBH}_4$ , которые хорошо аппроксимируются моделью Бломбергена Парселла Паунда (БПП). Значения предэкспоненциального множителя  $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-15} \text{ с}$  и энергии активации  $E_a = 0.56 \text{ эВ}$ , определенные ранее в работе [26], оставались фиксированными величинами, и аппроксимация, проведенная, например, на ядре водорода на трех частотах одновременно зависела от флуктуирующей части второго момента линии ЯМР  $^1\text{H}$ , обусловленная дипольными взаимодействиями  $\text{H-Li}$ . Необходимо отметить, что скорость спин-решеточной релаксации высокотемпературного склона на ядре лития  $R_1^{\text{Li}}(T)$  зависит от частоты, в отличие от экспериментальных данных, полученных на ядрах водорода и бора, где данные хорошо аппроксимируются моделью БПП во всем температурном диапазоне. На основе расчетов коэффициента диффузии и измерения электрической проводимости методом импеданса в работе [26] высказано предположение о существовании двухразмерной диффузии в высокотемпературной фазе  $\text{LiBH}_4$ . Измерения скорости спин-решеточной релаксации, выполненные на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^6\text{Li}$  на двух резонансных частотах [29], наглядно продемонстрировали наличие частотной зависимости высокотемпературного склона  $R_1^{\text{Li}}(T)$ , и эта особенность может быть объяснена только диффузионным процессом с низкой размерностью. Характерной особенностью высокотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$  является то, что ионы лития и группы  $\text{BH}_4$  располагаются вдоль осей  $a$  и  $b$  таким образом, что они не находятся в одной плоскости, и эта конфигурация может способствовать диффузии  $\text{Li}^+$  вдоль этих осей [13, 26]. Другой механизм, который рассматривают при высокой ионной проводимости, механизм “гребного колеса” — это взаимодействие между быстрой диффузией катионов и вращательным движением анионов [30]. Работы, выполненные методом ЯМР, подтверждают влияние этого механизма на диффузию катионов в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [31]. Отмечается, что диффузия и реориентационное движение ионов происходит на одной частоте, и эта реориентация анионов может инициировать перескоки катионов [30, 31]. Для борогидрида  $\text{LiBH}_4$  частота реориентаций групп  $\text{BH}_4$  намного превышает частоты перескоков катионов лития, но тем не менее, этот механизм может и в этом соеди-

нении вносить вклад в процесс диффузии лития. Высокой диффузионной подвижности лития может способствовать динамический вращательный беспорядок анионов в гексагональной фазе борогидрида лития [13], а также генерирование метастабильного состояния  $\text{Li}^+$ , расположенного в междоузлии, окруженного тремя ионами лития и тремя ионами  $\text{BH}_4^-$  в плоскости  $a-b$  [32].

В работе [16] показано, что ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$  ниже температуры фазового перехода  $T_0$  составляет примерно 30 кГц, а выше  $T_0$  наблюдается небольшое сужение линии, вызванное диффузией ионов лития. Дальнейшее повышение температуры приводит к существенному сужению линии как на ядре водорода, так и на ядре бора. Такое изменение ширины линии выше 440 К может быть объяснено трансляционным движением групп  $\text{BH}_4$  [16, 28], так как ширина линии  $^1\text{B}$  (рис. 5 работы [16]) становится ниже значения, ожидаемого для вклада В–В во второй момент “жесткой решетки”. ЯМР измерения [33] в расплавленном  $\text{LiBH}_4$  подтвердили наличие диффузии всей группы  $\text{BH}_4$ .

Свойства борогидридов щелочных металлов могут быть улучшены путем замещения анионов и катионов атомами галоидов, путем создания биметаллических борогидридов [5]. Динамика анионов и катионов исследована методом ЯМР в твердых растворах  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  [34], в биметаллическом борогидриде  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [31] и в смешанном борогидрид-амид соединении  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [35].

В работе [36] обнаружено, что внедрение галоидов лития ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ) в  $\text{LiBH}_4$  может стабилизировать высокотемпературную фазу борогидрида лития вплоть до низких температур. Эффект стабилизации увеличивается с увеличением радиуса иона галоида – самый сильный эффект наблюдается при замещении  $\text{I}^-$ . Обнаружено, что температура фазового перехода из гексагональной фазы в орторомбическую фазу для твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  уменьшается с увеличением содержания йода, и для  $y \geq 0.33$  не обнаружено каких-либо признаков фазового перехода вплоть до низких температур [34, 37]. Методом ЯМР исследована диффузия лития и реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$  в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{—LiI}$  с молярными отношениями 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 [34]. Для всех исследованных твердых растворов зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $R_1^{\text{Li}}$ ,  $R_1^{\text{B}}$ ,  $R_1^{\text{H}}$  от температуры демонстрируют два пика. При увеличении содержания йода высокотемпературный пик сдвигается к более высоким температурам, что означает понижение частоты диффузионных перескоков  $\text{Li}$ . Увеличение содержания йода в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{—LiI}$  приводит к увеличению параметра решетки, что при малой концентрации йода ослабляет вза-

**Таблица 2.** Энергии активации  $E_a$  для реориентаций  $\text{BH}_4$  и трансляционной диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в комплексных гидридах

Соединение	$E_a$ диффузии, мЭВ, ссылка	$E_a$ реориентаций, мЭВ
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.67}\text{I}_{0.33}$	630 [34]	53 (4), 104 (7)
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$	650 [34]	39 (4), 57 (8)
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.33}\text{I}_{0.67}$	680 [34]	33 (4), 49 (7)
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$	300 [31]	41 (5), 50 (3), 264 (8)
$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$	380 [35]	74 (7), 340 (9), 559 (7)

имодействие  $\text{Li—H}$  и способствует диффузии  $\text{Li}$ , но при дальнейшем увеличении расстояний между позициями лития вероятность перескоков  $\text{Li}$  понижается. Низкотемпературные максимумы скоростей спин-решеточной релаксации на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{B}$ ,  $^7\text{Li}$  сдвигаются к более низким температурам при увеличении концентрации йода [34]. Это означает, что частота реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  возрастает, и этот эффект качественно согласуется с данными КУРН для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{—LiI}$  с молярными отношениями 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1 [38, 39]. Для каждого твердого раствора методом ЯМР обнаружено два типа реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ . Природа двух прыжковых процессов определена методом КУРН для гексагональной фазы  $\text{LiBH}_4$  [40] и для  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  [41]. Обнаружено, что более быстрый процесс соотносится с реориентациями вокруг оси третьего порядка, сонаправленной с осью  $c$  кристаллической структуры, а более медленный процесс связан с прыжками между вращающимися атомами  $\text{H}$  и статическим осевым атомом водорода. Энергия активации 36 мЭВ для  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$  [41] значительно ниже, чем для  $\text{LiBH}_4$  (68 мЭВ) [12], что связано с расширением решетки из-за присутствия анионов йода. В табл. 2 приведены значения энергий активации для реориентаций аниона  $\text{BH}_4$  и диффузии катиона лития в исследованных методом ЯМР твердых растворах.

Биметаллический борогидрид  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  принадлежит к семейству изоморфных соединений  $\text{LiR}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$ ) и характеризуется высокой ионной проводимостью  $2.3 \times 10^{-4}$  С/см при 200°C, а также высоким весовым содержанием водорода 5.36% [42]. Эти соединения имеют кубическую кристаллическую структуру (пространственная группа  $I\bar{4}3m$ ), в которой изолированные четырехядерные анионные кластеры  $[\text{La}_4\text{Cl}_4(\text{BH}_4)_{12}]^{4-}$  с искаженным кубаном  $\text{La}_4\text{Cl}_4$  в центре сбалансированы по заряду катионами  $\text{Li}^+$ . Ионы лития разупорядочены и занимают 2/3 от всех доступных  $12d$ -позиций. Как и для твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ , для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  измеренная скорость спин-решеточной релакса-

ции  $^1\text{H}$  в зависимости от температуры демонстрирует два частотно-зависимых максимума [31]. В области низких температур  $R_1^{\text{H}}(T)$  определяется быстрым реориентационным движением групп  $\text{BH}_4$  вокруг оси третьего порядка, направленной вдоль линии La–В (см. рис. 2 [31]): предполагается, что тетраэдр  $\text{BH}_4$  располагается к атому La плоскостью из 3-х атомов Н и к трем атомам лития через ребра тетраэдра. Данные  $R_1^{\text{H}}(T)$  описаны моделью с двухпиковым распределением энергий активации со средними значениями  $E_a$  41 и 50 мэВ. Распределение энергий активации зависит от случайного расположения ионов лития.

Предполагается [31], что если группа  $\text{BH}_4$  имеет только один самый ближайший ион Li, то это соответствует меньшей энергии активации, а при двух соседних ионах лития – более медленному движению. Высокотемпературный максимум  $R_1^{\text{H}}(T)$  относится к диффузии лития, что подтверждает сужение линии ЯМР  $^7\text{Li}$  до 0.38 кГц. Однако амплитуда высокотемпературного пика скорости спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  намного больше, чем можно ожидать только от движения лития. Это подтверждено вычислениями вклада  $^1\text{H}$ – $^7\text{Li}$  во второй дипольный момент “жесткой решетки” линии ЯМР  $^1\text{H}$  [31]. Таким образом, этот максимум описывается двумя типами движения, происходящего на одной частоте: диффузией ионов лития и более высокоэнергетическим реориентационным движением групп  $\text{BH}_4$ . Эти медленные реориентации возможны при обмене атомов Н, находящихся в плоскости из трех атомов водорода, обращенных к атому La, и атомом Н в вершине тетраэдра. Значения энергий активации для реориентаций  $\text{BH}_4$  и диффузии лития в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  представлены в табл. 2. Энергия активации для диффузии лития получена, используя высокотемпературный склон  $R_1^{\text{Li}}$ , которая, как видно из таблицы, соизмерима с энергией активации для реориентаций водорода. Как отмечено выше, механизм “гребного колеса”, т.е. влияние реориентации групп  $\text{BH}_4$  на диффузию ионов лития, для этого соединения может быть причиной высокой ионной проводимости. Методом ЯМР [31, 39] невозможно однозначно установить, что этот механизм вносит существенный вклад в ионную диффузию лития. Отмечается, что подрешетка позиций Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  содержит много вакансий, что и способствует диффузии  $\text{Li}^-$  [31]. Однако в работе [43] для родственной системы  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  в рамках теории функционала плотности и по дифракционным данным показано, что ионы лития совершают прыжки не только по  $12d$ -позициям, но и проходят через ближайшие  $6b$ -позиции. Расстояние для прыжка иона лития с учетом  $6b$  позиции уменьшается от 4.14 до 2.93 Å, и энергия активации для диф-

фузии  $\text{Li}^-$  равна  $\sim 0.3$  эВ [43]. Ионы лития, расположенные в этих позициях, находятся в тетраэдрах, которые формируются из четырех групп  $[\text{BH}_4]^-$ . В работе [43] наглядно продемонстрировано, что диффузия иона лития сопровождается и облегчается реориентационным движением ионов  $[\text{BH}_4]^-$ , что согласуется с совпадением частот прыжков ионов лития и групп  $\text{BH}_4$  [31].

Соединение борогидрид-амид  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  получено механоактивацией, смешивая  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  и  $\text{Na}(\text{NH}_2)$  с молярным соотношением 1 : 1 [44, 45]. Кристаллическая структура полностью отличается от исходных материалов и является кубической структурой типа антиперовскит  $\text{K}_3\text{SO}_4\text{F}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ). Это соединение демонстрирует высокую проводимость ионов Na ( $2 \times 10^{-6}$  С/см при 300 К), что объясняется специфичностью этой структуры и наличием вакансий в позициях  $\text{Na}^+$  [45]. Группа  $\text{BH}_4$  окружена 12 позициями Na, из которых 2/3 случайным образом заняты ионами натрия и 8 группами  $\text{NH}_2$ . Исследование реориентационного движения анионов и диффузии катиона натрия выполнено методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{23}\text{Na}$ , измеряя времена спин-решеточной релаксации в широком интервале температур и резонансных частот [35]. Как для твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  и для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , так и для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$   $R_1^{\text{H}}(T)$  демонстрирует два максимума, зависящих от частоты, вблизи 70 К и 400 К. Низкотемпературный максимум характеризуется широким распределением частот перескоков Н, что можно ожидать из-за изменений локального окружения групп  $\text{BH}_4$ , вследствие наличия вакансий в позициях Na. Энергия активации для реориентации групп  $\text{BH}_4$  при низких температурах составляет  $74 \pm 7$  мэВ и распределение энергии активации –  $29 \pm 5$  мэВ. Обнаружено, что два типа реориентационного движения вносят вклад в формирование высокотемпературного пика  $R_1^{\text{H}}(T)$  [35]. Два прыжковых процесса можно отнести к двум типам реориентаций  $\text{BH}_4$  или к реориентации  $\text{BH}_4$  и реориентации  $\text{NH}_2$ . Для надежного разделения движения групп в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  желательнее замещение водорода дейтерием в одной из этих групп. Энергии активации для реориентации групп в области высокотемпературных пиков равны  $340 \pm 9$  мэВ с распределением энергии активации  $32 \pm 6$  мэВ и  $559 \pm 7$  мэВ. Скорость спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  определяется трансляционной диффузией ионов  $\text{Na}^+$ . Однако из-за ограничений, связанных с низкой температурой плавления этого соединения (492 К), энергия активации диффузии  $\text{Na}^+$  определена только по низкотемпературному склону  $R_1^{\text{Na}}(T)$  и составляет  $380 \pm 10$  мэВ, что рассматривается как грубая оценка [35]. Ча-

стоты перескоков ионов натрия значительно ниже, чем частоты прыжков для реориентационного движения: частота прыжков ионов натрия ниже  $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  при температуре 470 К. Энергия активации для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , определенная из данных по проводимости [44] в диапазоне 300–423 К, составляет 0.61 эВ [35, 44]. Значения энергий активации для различных типов движения в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  приведены в табл. 2. Исследования типов реориентационного движения в этом соединении методом КУРН до настоящего времени не выполнены. Поскольку группа  $\text{BH}_4$  имеет кубическую симметрию, можно предположить реориентации этой группы вокруг осей 2 и 4 порядков [12, 35].

Таким образом, замещение анионов в борогидридах щелочных металлов галоидами или амидами приводит к существенному изменению свойств борогидридов – это изменение кристаллической структуры, реориентация анионов при низких температурах, изменение энергии активации диффузии катионов за счет вакансий в решетке и влияния эффекта “гребного колеса”. Тщательное исследование комплексных гидридов экспериментальными методами – ЯМР, КУРН, структурным анализом позволит провести систематизацию этих соединений по кинетическим свойствам на атомном уровне, что будет способствовать созданию новых перспективных материалов для использования в водородной энергетике. В настоящее время проводится активный поиск и исследование комплексных гидридов с целью создания новых функциональных материалов с адаптированными свойствами [5].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЯМР, КУРН исследованы динамические свойства анионов и катионов в комплексных гидридах и показаны возможные реориентации групп  $\text{BH}_4$ . Проведена систематика энергий активации анионов в борогидридах щелочных металлов, которая не имеет монотонный характер в зависимости от ионного радиуса катиона, а зависит от силы взаимодействия металл – водород. Показано, что в гексагональной фазе  $\text{LiBH}_4$  наблюдается высокая проводимость ионов лития и диффузия всей группы  $\text{BH}_4$ . Обсуждаются возможные причины возникновения высокой проводимости ионов лития в этом соединении. Замещение анионов галоидами и амидами в комплексных гидридах приводит к повышению частоты реориентаций анионов при низких температурах, изменению трансляционной диффузии катионов за счет изменения кристаллической структуры, появления вакансий в кристаллической решетке и влияния эффекта “гребного колеса”. Продемонстрирована взаимосвязь между типом реориентации

анионов, диффузией катионов и кристаллической структурой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Спин” № г/р АААА-А18-118020290104-2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grochala W., Edwards P.P.* Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 1283–1315.
2. *George L., Saxena S.K.* Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: a review // *Int. J. Hydrogen Energy* 2010. V. 35. P. 5454–5470.
3. *Mohtadi R., Remhof A., Jena P.* Complex metal borohydrides: multifunctional materials for energy storage and conversion // *J. Phys.: Condens. Matter* 2016. V. 28. P. 353001.
4. *Orimo Shin-ichi, Nakamori Y., Eliseo J.R., Züttel A., Jensen C.M.* Complex hydrides for hydrogen storage // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4111–4132.
5. *Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P., Černý R., Ravnsbæk D.B., Filinchuk Y., Dornheim M., Besenbacher F., Jensen T.R.* Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 1565–1634.
6. *de Jongh P.E., Blanchard D., Matsuo M., Udovic T.J., Orimo S.* Complex hydrides as room-temperature solid electrolytes for rechargeable batteries // *Appl. Phys. A* 2016. V. 122: 251.
7. *Züttel A., Borgschulte A., Orimo S.* Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials // *Scripta Materialia* 2007. V. 56. P. 823–828.
8. *Gross A.F., Vajo J.J., Van Atta S.L., Olson G.L.* Enhanced hydrogen storage kinetics of  $\text{LiBH}_4$  in nanoporous carbon scaffolds // *J. Phys. Chem. C* 2008. V. 112. P. 5651–5657.
9. *Vajo J.J., Olson G.L.* Hydrogen storage in destabilized chemical systems // *Scripta Mater.* 2007. V. 56. P. 829–834.
10. *Retnamma R., Novais A.Q., Rangel C.M.* Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review // *Int. J. Hydrogen Energy* 2011. V. 36. P. 9772–9790.
11. *Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A.* Nuclear magnetic resonance studies of atomic motion in borohydrides // *J. Alloys and Comp.* 2011. V. 509S. P. S535–S539.
12. *Remhof A., Łodziana Z., Martelli P., Friedrichs O., Züttel A., Skripov A.V., Embs J.P., Strässle T.* Rotational motion of  $\text{BH}_4$  units in  $\text{MBH}_4$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) from quasielastic neutron scattering and density functional calculations // *Phys. Rev B* 2010. V. 81. P. 214304.
13. *Filinchuk Y., Chernyshov D., Černý R.* Lightest borohydride probed by synchrotron x-ray diffraction: experiment calls for a new theoretical revision // *J. Phys. Chem. C* 2008. V. 112. P. 10579–10584.
14. *Renaudin G., Gomes S., Hagemann H., Keller L., Yvon K.* Structural and spectroscopic studies on the alkali borohydrides  $\text{MBH}_4$  ( $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) // *J. Alloys and Comp.* 2004. V. 375. P. 98–106.

15. Skripov A.V., Soloninin A.V., Filinchuk Y., Chernyshov D. Nuclear magnetic resonance study of the rotational motion and the phase transition in  $\text{LiBH}_4$  // J. Phys. Chem. C 2008. V. 112. P. 18701–18705.
16. Soloninin A.V., Skripov A.V., Buzlukov A.L., Stepanov A.P. Nuclear magnetic resonance study of Li and H diffusion in the high-temperature solid phase of  $\text{LiBH}_4$  // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2357–2361.
17. Babanova O.A., Soloninin A.V., Stepanov A.P., Skripov A.V., Filinchuk Y. 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.
18. Babanova O.A., Soloninin A.V., Skripov A.V., Ravnsbæk D.B., Jensen T.R., Filinchuk Y. Reorientational motion in alkali-metal borohydrides: NMR data for  $\text{RbBH}_4$  and  $\text{CsBH}_4$  and systematics of the activation energy variations // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. P. 10305–10309.
19. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Иностранная литература, 1963. 537 с.
20. Hartman M.R., Rush J.J., Udovic T.J., Bowman R.C., Hwang Son-Jong. Structure and vibrational dynamics of isotopically labeled lithium borohydride using neutron diffraction and spectroscopy // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 1298–1305.
21. Filinchuk Y., Talyzin A.V., Hagemann H., Dmitriev V., Chernyshov D., Sundqvist B. Cation size and anion anisotropy in structural chemistry of metal borohydrides. The peculiar pressure evolution of  $\text{RbBH}_4$  // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 5285–5292.
22. Jimura K., Hayashi S. Reorientational motion of  $\text{BH}_4$  ions in alkali borohydrides  $\text{MBH}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) as studied by solid-state NMR // J. Phys. Chem. C 2012. V. 116. P. 4883–4891.
23. Remhof A., Züttel A., Ramirez-Cuesta T. (A.J.), García-Sakai V., Frick B. Hydrogen dynamics in the low temperature phase of  $\text{LiBH}_4$  probed by quasielastic neutron scattering // Chem. Phys. 2013. V. 427. P. 18–21.
24. Verdal N., Hartman M.R., Jenkins T., DeVries D.J., Rush J.J., Udovic T.J. Reorientational dynamics of  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{KBH}_4$  // J. Phys. Chem. C 2010. V. 114. P. 10027–10033.
25. Remhof A., Łodziana Z., Buchter F., Martelli P., Pendolino F., Friedrichs O., Züttel A., Embs J.P. Rotational diffusion in  $\text{NaBH}_4$  // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 16834–16837.
26. Matsuo M., Nakamori Y., Orimo Shin-ichi, Maekawa H., Takamura H. Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition // Appl. Phys. Letters 2007. V. 91. P. 224103–224105.
27. Matsuo M., Orimo Shin-ichi. Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: review and prospects // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. P. 161–172.
28. Corey R.L., Shane D.T., Bowman R.C., Conradi M.S., Atomic motions in  $\text{LiBH}_4$  by NMR // J. Phys. Chem. C 2008. V. 112. P. 18706–18710.
29. Epp V., Wilkening M. Fast Li diffusion in crystalline  $\text{LiBH}_4$  due to reduced dimensionality: frequency-dependent NMR spectroscopy // Phys. Rev. B 2010. V. 82. P. 020301(R).
30. Lundén A. On the paddle-wheel mechanism for cation conduction in lithium sulphate // Z. Naturforsch. 1995. V. 50a. P. 1067–1076.
31. Skripov A.V., Soloninin A.V., Ley M.B., Jensen T.R., Filinchuk Y. Nuclear magnetic resonance studies of  $\text{BH}_4$  reorientations and Li diffusion in  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 14965–14972.
32. Ikeshoji T., Tsuchida E., Morishita T., Ikeda K., Matsuo M., Kawazoe Y., Orimo Shin-ichi. Fast-ionic conductivity of  $\text{Li}^+$  in  $\text{LiBH}_4$  // Phys. Rev. B 2011. V. 83. P. 144301.
33. Shane D.T., Bowman R.C., Conradi M.S. Exchange of hydrogen atoms between  $\text{BH}_4$  in  $\text{LiBH}_4$  // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 5039–5042.
34. Skripov A.V., Soloninin A.V., Rude L.H., Jensen T.R., Filinchuk Y. Nuclear magnetic resonance studies of reorientational motion and Li diffusion in  $\text{LiBH}_4$ –LiI solid solutions // J. Phys. Chem. C 2012. V. 116. P. 26177–26184.
35. Soloninin A.V., Babanova O.A., Medvedev E.Y., Skripov A.V., Matsuo M., Orimo Shin-ichi. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the mixed borohydride-amide  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  // J. Phys. Chem. C 2014. V. 118. P. 14805–14812.
36. Maekawa H., Matsuo M., Takamura H., Ando M., Noda Y., Karahashi T., Orimo Shin-ichi. Halide-stabilized  $\text{LiBH}_4$ , a room-temperature lithium fast-ion conductor // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 894–895.
37. Miyazaki R., Karahashi T., Kumatani N., Noda Y., Ando M., Takamura H., Matsuo M., Orimo S., Maekawa H. Room temperature lithium fast-ion conduction and phase relationship of LiI stabilized  $\text{LiBH}_4$  // Solid State Ionics 2011. V. 192. P. 143–147.
38. Martelli P., Remhof A., Borgschulte A., Ackermann R., Strässle T., Embs J.P., Ernst M., Matsuo M., Orimo S., Züttel A. Rotational motion in  $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  solid solutions // J. Phys. Chem. A 2011. V. 115. P. 5329–5334.
39. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Skoryunov R.V. Nuclear magnetic resonance studies of atomic motion in borohydride-based materials: Fast anion reorientations and cation diffusion // J. Alloys and Comp. 2015. V. 645. P. S428–S433.
40. Verdal N., Udovic T.J., Rush J.J. The nature of  $\text{BH}_4^-$  reorientations in hexagonal  $\text{LiBH}_4$  // J. Phys. Chem. C 2012. V. 116. P. 1614–1618.
41. Verdal N., Udovic T.J., Rush J.J., Wu H., Skripov A.V. Evolution of the reorientational motions of the tetrahydroborate anions in hexagonal  $\text{LiBH}_4$ –LiI solid solution by high-Q quasielastic neutron scattering // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 12010–12018.
42. Ley M.B., Boulineau S., Janot R., Filinchuk Y., Jensen T.R. New Li ion conductors and solid state hydrogen storage materials:  $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ,  $M = \text{La}, \text{Gd}$  // J. Phys. Chem. C 2012. V. 116. P. 21267–21276.
43. Lee Young-Su, Ley M.B., Jensen T.R., Cho Y.W. Lithium ion disorder and conduction mechanism in  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 19035–19042.
44. Matsuo M., Kuromoto S., Sato T., Oguchi H., Takamura H., Orimo S. Sodium ionic conduction in complex hydrides with  $[\text{BH}_4]^-$  and  $[\text{NH}_2]^-$  anions // Appl. Phys. Letters 2012. V. 100. P. 203904.
45. Somer M., Acar S., Koz C., Kokal I., Höhn P., Cardoso-Gil R., Aydemir U., Akselrud L.  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Na}_2[\text{BH}_4][\text{NH}_2]$ : two modifications of a complex hydride in the system  $\text{NaNH}_2$ – $\text{NaBH}_4$ ; syntheses, crystal structures, thermal analyses, mass and vibrational spectra // J. Alloys and Comp. 2010. V. 491. P. 98–105.