

Подвижность ионов лития в одномерных каналах Nb_3Se_4 по данным ЯМР 7Li

© Ю.Г. Кригер, А.В. Мищенко, А.Р. Семенов, С.В. Ткачев, В.Е. Федоров

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kriger@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 20 апреля 1999 г.)

Исследованы температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 и спектры ЯМР ядер 7Li в соединении включения $Li_{0.7}Nb_3Se_4$, характеризующемся одномерной канальной структурой. Обнаружены два релаксационных минимума на температурной зависимости T_1 и аномальное температурное поведение квадрупольного расщепления в спектрах ЯМР лития. Показана связь наблюдаемых эффектов с быстрым диффузионным движением ионов лития вдоль одномерных каналов и редкими межканальными переходами.

Исследование ионной подвижности в твердых телах привлекает к себе в последнее время пристальное внимание. Цель таких исследований — поиск новых соединений с высокой ионной подвижностью и изучение механизмов ионного транспорта в твердых телах.

Очень перспективным и интересным классом твердых тел с высокой ионной подвижностью являются соединения на основе халькогенидов переходных металлов [1]. Эти соединения имеют в своей структуре ван-дер-ваальсовы полости в виде двумерных слоев или одномерных каналов. Свободные полости могут частично или полностью заполняться по принципу "гость-хозяин", например, с помощью реакции интеркалирования молекулами или ионами. Как правило, внедренные молекулы и ионы обладают высокой подвижностью. Такие характеристики, как энергии активации диффузии гостей в решетке хозяина сильно зависят не только от природы атомов, но и от относительных размеров полостей и внедренных ионов или молекул. Естественно ожидать, что ионы с малым ионным радиусом, такие как ионы лития, будут обладать высокой подвижностью и характеризоваться малой энергией активации. Еще одним интересным свойством, присущим соединениям включения, является возможность возникновения в их структуре несоизмерного состояния, обусловленного различием среднего расстояния между внедренными ионами-гостями и периодом матрицы-хозяина. Подобный тип несоизмерности был теоретически исследован в работе Покровского [2] и в дальнейшем изучен методами ЯКР и ЯМР в соединениях включения на основе клатратов тиомочевины [3] и трихалькогенидов ниобия [4]. В последней работе исследована подвижность ионов лития в интеркалатах Li_xNbSe_3 с квазиодномерной структурой каналов. Там же была предложена модель солитонного механизма диффузии ионов в одномерных системах с несоизмерной структурой, объясняющая наблюдаемые экспериментальные факты. Одной из существенных черт этой модели является уменьшение энергии активации диффузии ионов с увеличением их концентрации в случае несоизмерного состояния. В то же время в соразмерном случае соответствующая энергия, напротив, увеличивается. Отмечено,

что уменьшение энергии активации одномерной диффузии происходит при увеличении концентрации "гостя" до значений, составляющих 60–70% от максимального заполнения канала. Аномальное уменьшение подвижности ионов в соединениях включения с увеличением их концентрации описано и в других работах [5].

Для дальнейшего исследования ионной подвижности в соединениях включения и солитоноподобного механизма диффузии синтезирован и исследован литиевый интеркалат на основе Nb_3Se_4 с содержанием лития около 70% от максимально возможного. Следует отметить, что структура Nb_3Se_4 служит идеальным примером структуры, в которой сформированы одномерные линейные гексагональные каналы. При интеркаляции происходит большее или меньшее заполнение каналов ионами лития, причем параметры структуры Nb_3Se_4 не зависят от степени заполнения. ЯМР исследования сдвига Найта на ядрах 7Li показали, что при интеркаляции в одномерные каналы структуры атомы лития практически полностью ионизируются, передавая свои электроны хозяйской матрице. Для исследования ионной подвижности использован хорошо зарекомендовавший себя при исследовании твердых электролитов [6] метод ЯМР на ядрах лития.

1. Описание эксперимента и подготовка образца

Исходная матрица Nb_3Se_4 была синтезирована по методике, описанной в работе [7], и охарактеризована рентгеновским методом. Структура Nb_3Se_4 [7] представлена на рис. 1. На рисунке хорошо видны одномерные каналы, сформированные атомами селена.

Интеркаляция проводилась в гексановом растворе бутиллития ($n-BuLi$). Содержание лития в интеркалате соответствовало конечной концентрации атомов лития в продукте около 70% от максимально возможной. Гомогенизация образца достигалась отжигом в атмосфере инертного газа при 1100 К в течение 6 суток. Для устранения эффектов термической предыстории образец циклически нагревался до 800 и охлаждался до 77 К. По-

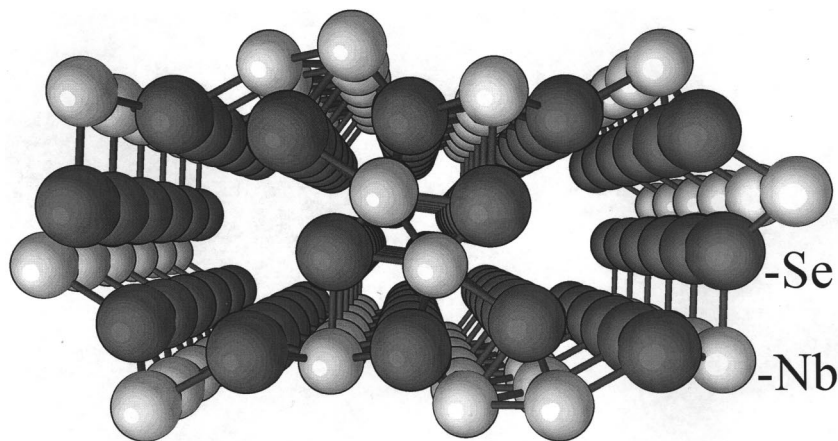


Рис. 1. Одномерные каналы в структуре Nb_3Se_4 .

лученное соединение было охарактеризовано рентгеновским методом как хорошо окристаллизованный порошок.

Для исследования ионной подвижности было проведено измерение температурной зависимости времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 ядер лития на частоте 12.5 МГц. Ошибки измерения составляли не более 5% (95% доверительный интервал) во всей исследованной области температур. Для получения дополнительной информации о подвижности ионов лития и определения зарядового состояния ядер лития были сняты спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ при различных температурах и определены величины найтовских сдвигов. Эти данные были получены на частоте 35 МГц. Измерение сдвигов проводилось относительно спиртового раствора LiClO_4 .

2. Результаты и обсуждение

Данные по времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер лития, полученные в интервале 125–625 К, представлены на рис. 2. В исследованном интервале на температурной зависимости T_1 обнаружены два минимума. Как известно [8], каждому такому минимуму отвечает температурная область, в которой происходит интенсивное диффузионное движение со временем корреляции диффузии τ_c , отвечающим условию $\tau_c\omega \approx 1$, где ω — частота ларморовской прецессии наблюдаемых ядер. При этом время релаксации в общем случае дается выражением [4]

$$1/T_1 = C[J(\omega) + 4J(2\omega)],$$

а время корреляции обыкновенно описывают уравнением Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_{\text{act}}/RT),$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_{act} — энергия активации диффузии.

Наблюдаемые в эксперименте два минимума температурной зависимости T_1 соответствуют двум типам ионной подвижности с различными активационными параметрами. Высокотемпературному и низкотемпературному минимумам T_1 отвечают движения ионов лития с

энергиями активации 8.1 и 51.3 кДж/моль и предэкспоненциальными факторами $2.28 \cdot 10^{-12}$ и $5.7 \cdot 10^{-14}$ с соответственно. На рис. 2 сплошной линией показана температурная зависимость T_1 , соответствующая приведенным активационным параметрам, при принятой форме для $J(\omega) = \tau_c/(1 + \omega^2\tau_c^2)$ [8].

Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$, снятые в интервале температур от 125 до 500 К, представлены на рис. 3. При более низких температурах зарегистрировать спектры не удалось, что сделало невозможным и измерение времен релаксации в этой области. Как видно из рис. 3, во всем исследованном интервале температур спектры представляют собой типичный для ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$) в твердом теле триплет, состоящий из интенсивной центральной линии и двух мало интенсивных сателлитов [9]. Ширина центральной линии составляет лишь 700 Нз, что является очень малой величиной для спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ в твердом теле и, по всей видимости, отражает факт интенсивной диффузионной подвижности ионов лития. Наблюдаемые сателлиты обусловлены квадрупольными

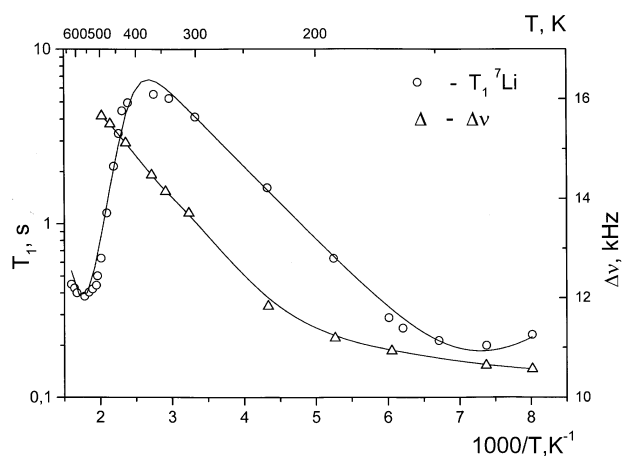


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ и величины квадрупольного расщепления спектров ${}^7\text{Li}$ ЯМР в $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$.

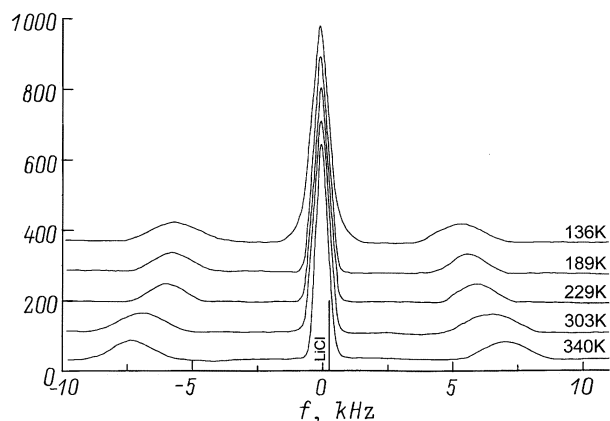


Рис. 3. Спектры 7Li в $Li_{0.7}Nb_3Se_4$.

эффектами первого порядка, величина расщепления (Δ) между которыми пропорциональна градиенту электрического поля на квадрупольных ядрах лития. Температурная зависимость Δ представлена на рис. 2. Особенностью этой зависимости является аномальное увеличение расщепления с ростом температуры. Измерены величины найтовского сдвига при различных температурах. Во всех случаях они составляют 2.0 ± 0.5 . Такая величина найтовского сдвига типична для соединений лития с зарядовым состоянием Li^+ .

Соотношения в величинах энергии активации для двух типов подвижности ионов лития и данные по структуре соединения позволяют предположить, что низкотемпературный минимум в зависимости $T_1(T)$ объясняется диффузией ионов лития вдоль канала. Малое значение энергии активации этого движения — 8.1 kJ/mole — может свидетельствовать в пользу того, что эффективный диаметр каналов структуры Nb_3Se_4 достаточен для свободного размещения ионов лития. Об этом же косвенно свидетельствует неизменность параметров решетки при интеркаливании. Кроме того, выбранная согласно [4] степень заполнения ионами лития (70% от максимума) является предпосылкой к образованию несоразмерного состояния или по крайней мере достаточно больших несоразмерных участков.

Высокотемпературный минимум может быть связан с переходами ионов лития между соседними каналами. Этому движению соответствует значительная энергия активации в 51.3 kJ/mole. Оценка времен корреляции $\tau_c \approx 10$ kHz, полученная из зависимости величины квадрупольного расщепления Δ , позволяет отнести трансформации в спектрах ЯМР к этому же движению ионов лития. Обращает на себя внимание аномальная температурная зависимость Δ в спектрах 7Li ЯМР. Обычно при наличии ионной подвижности такие расщепления уменьшаются с увеличением температуры, что связано с усреднением квадрупольного (или дипольного) взаимодействия [9]. Обнаруженное нами аномальное поведение Δ можно объяснить, приняв, что переходы ионов лития между соседними каналами происходят через заселе-

ние промежуточных состояний, которым соответствуют значительно большие квадрупольные расщепления. Качественный анализ структуры соединения подтверждает возможность перехода ионов между каналами в две стадии через промежуточное положение с более высокой энергией. Вследствие малой вероятности заселения промежуточных состояний при низких температурах и значительных величин соответствующих этим положениям квадрупольных расщеплений спектры ЯМР таких ионов не регистрируются. Однако с повышением температуры и возникновением интенсивного обмена ионами между соседними каналами такие ядра лития оказывают все большее влияние на наблюдаемое в эксперименте усредненное значение соответствующего квадрупольного расщепления. Таким образом, аномальное поведение Δ подтверждает предположение о двухэтапном механизме перехода ионов из одного канала в другой.

Совокупность данных по временам релаксации, квадрупольным расщеплениям спектров ЯМР 7Li и величинам найтовского сдвига дает достаточные основания утверждать, что в случае $Li_{0.7}Nb_3Se_4$ мы имеем дело с суперионным материалом, обладающим низкой энергией активации диффузии ионов лития. Особенность данного соединения состоит в том, что развитая подвижность ионов существует уже при достаточно низких температурах. Так, низкотемпературный минимум T_1 , соответствующий эффективной частоте движения ионов лития около $5 \cdot 10^7$ Hz, наблюдается в области 135 K. Можно предположить, что, как и в случае $NbSe_3$ [3], низкие значения параметров активационного движения ионов вдоль канала обусловлены несоразмерностью структуры соединения $Li_{0.7}Nb_3Se_4$. Для более глубокого понимания механизма диффузии ионов в несоразмерных структурах требуются детальные исследования зависимости энергии активации диффузии от концентрации ионов лития. Дополнительная информация о механизме перехода ионов лития между соседними каналами может быть получена из анализа угловых зависимостей спектров ЯМР кристалла Nb_3Se_4 .

Список литературы

- [1] В.Е. Федоров. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. Наука, Новосибирск (1988).
- [2] В.Л. Покровский, А.Л. Талапов. ЖЭТФ **75**, 8, 1151 (1978).
- [3] Ю.Г. Кригер, С.Г. Козлова, С.П. Габуда, Г.Н. Чехова, Ю.А. Дядин. ФТТ **27**, 10, 3121 (1985).
- [4] Ю.Г. Кригер, Г.В. Сикорская, В.Е. Федоров. ФСХ **34**, 6, 135 (1993).
- [5] S. Basu, W.L. Worrell. Fast Ion Transport in Solids. N. Y. (1979).
- [6] В.М. Бузник. Ядерный резонанс в ионных кристаллах. Наука, Новосибирск (1981).
- [7] K. Selte, A. Kjekshus. Acta Cryst. **17**, 2, 248 (1964).
- [8] Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. Мир, М. (1967).
- [9] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. Наука, М. (1973).