

15,11

Исследование диффузии лития, интеркалированного в слоистый диселенид титана, методом ядерного магнитного резонанса

© Р.В. Скорюнов¹, О.А. Бабанова^{1,2}, А.В. Солонинин¹, А.Н. Титов¹, О.В. Бушкова³, А.В. Скрипов¹

¹ Институт Физики Металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: skoryunov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2025 г.

В окончательной редакции 18 июля 2025 г.

Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

Для исследования динамических свойств интеркалированных соединений Li_xTiSe_2 ($x = 0.25, 1$) проведены измерения спектров ядерного магнитного резонанса и скоростей спин-решеточной релаксации на ядре ${}^7\text{Li}$ в этих соединениях в широком температурном диапазоне (80–593 К). Показано, что поведение скоростей спин-решеточной релаксации при температурах выше 300 К определяется квазидвумерной трансляционной диффузией ионов Li^+ . Диффузия лития в соединении $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ характеризуется энергией активации 501(28) меВ, а в соединении LiTiSe_2 — 509(15) меВ. Оценены коэффициенты диффузии и ионная проводимость лития в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 при 297 К.

Ключевые слова: спин-решеточная релаксация, слоистые дихалькогениды, атомное движение, квазидвумерная диффузия, катодные материалы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62148.203-25

1. Введение

Слоистые дихалькогениды переходных металлов привлекли внимание благодаря способности к внедрению в свое межслойное пространство (интеркаливанию) различных органических и неорганических объектов [1–4]. Такие соединения с общей формулой MX_2 (M = переходный металл, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) формируют структуры, которые состоят из слоев $\text{X}-\text{M}-\text{X}$, удерживаемых вместе силами Ван-дер-Ваальса. Известно, что слоистые дихалькогениды могут быть интеркалированы различными материалами без существенного изменения структур исходных соединений [5,6]. В результате интеркаляции щелочных металлов возникает зарядовый (электронный) перенос между внедренными атомами и $\text{X}-\text{M}-\text{X}$ слоями, который приводит к замене ван-дер-ваальсовских сил кулоновским взаимодействием. Исходная решетка после интеркалирования немного изменяется вдоль кристаллографической оси c (увеличивается расстояние между слоями) [7].

Различные классы слоистых дихалькогенидов имеют широкий спектр практического применения, например, используются для создания электродов, твердотельных ионных проводников и полупроводниковых материалов [2,3]. Интеркалированные литием дихалькогениды Li_xMX_2 рассматриваются как перспективные соединения для создания катодных материалов. В частности, соединения типа Li_xTiS_2 активно изучались с целью их возможного применения в качестве катодных мате-

риалов для литиевых аккумуляторов [2,6,8]. Диселенид титана TiSe_2 является соединением, родственным дисульфиду титана TiS_2 , и недавние исследования интеркалированных литием соединений типа Li_xTiSe_2 также показали возможность использования данных соединений в качестве ионных проводников [9,10]. Помимо прикладного использования, соединения типа Li_xTiSe_2 привлекают внимание как модели для исследования механизмов движения объектов, внедренных в слоистые дихалькогениды. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) хорошо зарекомендовал себя как эффективный метод для получения информации на микроуровне об атомной динамике в твердом теле, такой как катионная подвижность в литий-ионных проводниках [11,12]. В настоящей работе проведены измерения спектров ЯМР и времен спин-решеточной релаксации на ядре ${}^7\text{Li}$ с целью исследования динамических свойств Li^+ в соединениях Li_xTiSe_2 ($x = 0.25, 1$) в широком диапазоне температур.

2. Методика эксперимента

Синтез соединений Li_xTiSe_2 был проведен способом аналогичным тому, который был описан в работе [13]. Согласно данным рентгеновской дифракции, соединения имеют тригональную симметрию (пространственная группа $P-3m1$) с параметрами решетки: $a = 3.6027(1) \text{ \AA}$ и $c = 6.4663(2) \text{ \AA}$ для LiTiSe_2 [13], $a = 3.5542(5) \text{ \AA}$ и $c = 6.1142(16) \text{ \AA}$ для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ [13]. Схематичное изоб-

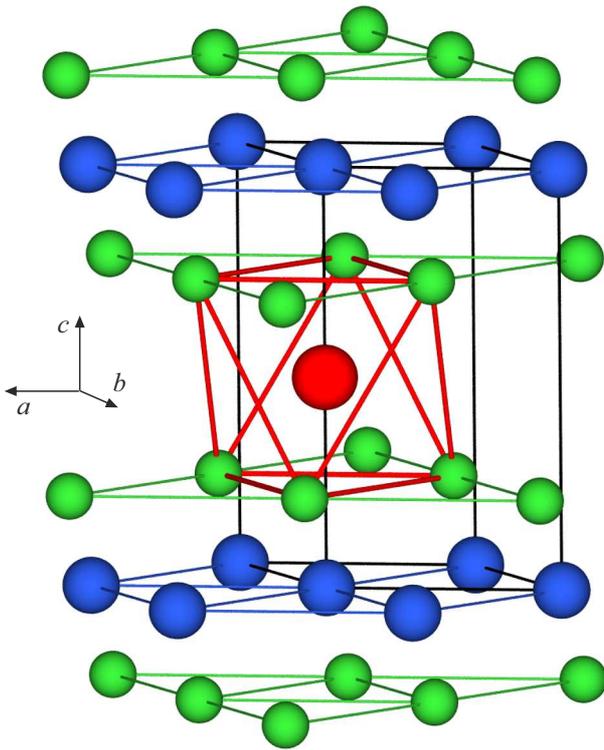


Рис. 1. Схематическое изображение структуры Li_xTiSe_2 . Красным цветом изображены атомы Li, синим — Ti, зеленым — Se.

ражение данной структуры показано на рис. 1. Для ЯМР-экспериментов порошковые образцы были запаяны в ампулы из пирекса под вакуумом 10^{-5} Торр.

ЯМР-эксперименты на ядре ${}^7\text{Li}$ были проведены на импульсном спектрометре с квадратурным фазовым детектированием на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14.8$ и 28 МГц в температурном интервале 80 – 593 К. Магнитное поле создавалось с помощью электромагнита фирмы Bruker. Для стабилизации магнитного поля использовался многоядерный магнитометр ЯМР собственного производства, работающий в диапазоне 0.32 – 2.15 Т. Для генерации радиочастотных импульсов были использованы компьютерный импульсный программатор SpinCore, синтезатор частоты PTS (Programmed Test Sources, Inc.) и широкополосный импульсный усилитель Kalmus мощностью 1 kW. Типичная длительность 90° -ного импульса составляла 5 – 6 μs . Для измерений при температурах $T \leq 300$ К резонансная ячейка с образцом помещалась в проточный криостат Oxford Instruments CF1200, использующий гелий или азот в качестве хладагента. Температура образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью ± 0.1 К. Измерения при температурах $T > 300$ К проводились с использованием резонансной ячейки со встроенной печкой, где температура контролировалась медь-константановой термопарой с точностью ± 0.5 К. Для измерения значений времен ядерной спин-решеточной релаксации использовали

методику „насыщение–восстановление“. Спектры ЯМР записаны через Фурье-преобразования сигналов солид-эха (импульсная последовательность $\pi/2_x - t - \pi/2_y$).

3. Результаты и обсуждение

Основные особенности записанных спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ одинаковы для обоих исследуемых соединений. В качестве примера, на рис. 2 приведена эволюция спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ с температурой для LiTiSe_2 , измеренных на частоте 28 МГц. При низких температурах ширина $\Delta\nu$ (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ определяется диполь-дипольным взаимодействием между статичными ядерными спинами. Данный параметр называют шириной линии „жесткой решетки“ $\Delta\nu_R$. С увеличением температуры, ширина линии „жесткой решетки“ начинает уменьшаться вследствие усреднения диполь-дипольных взаимодействий, когда частота перекоков атомов лития, τ^{-1} , становится примерно равной величине $2\pi\Delta\nu_R$ [14]. В исследуемых соединениях существенное сужение линии происходит при температуре, при которой τ^{-1} достигает порядка 10^4 s^{-1} . При низких температурах форма спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ для LiTiSe_2 имеет также характерные „крылья“, которые могут быть связаны с неразрешенными квадрупольными спутниками.

На рис. 3 показаны температурные зависимости ширины $\Delta\nu_{\text{Li}}$ спектров ЯМР, измеренные на ядре ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 . Поведение $\Delta\nu_{\text{Li}}(T)$ в обоих образцах является типичным для соединений с трансляционной диффузией ионов Li^+ [15–17]. Из рис. 3 видно, что существенное сужение линии ЯМР начинается при температурах 300 К в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 350 К в LiTiSe_2 . В области высокотемпературного плато значения $\Delta\nu_{\text{Li}}$ очень низкие (~ 0.37 kHz для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и ~ 0.26 kHz для LiTiSe_2 при 570 К), что указывает на практически полное усреднение диполь-дипольного взаимодействия ${}^7\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$. Такое поведение $\Delta\nu_{\text{Li}}$ наблюдается в случае трансляци-

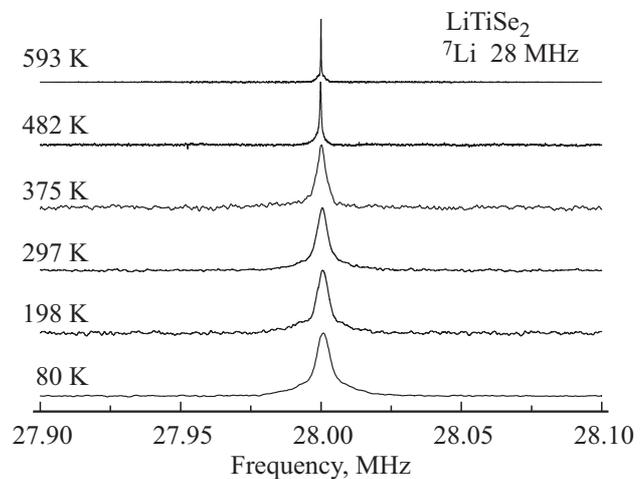


Рис. 2. Эволюция спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ для LiTiSe_2 с температурой.

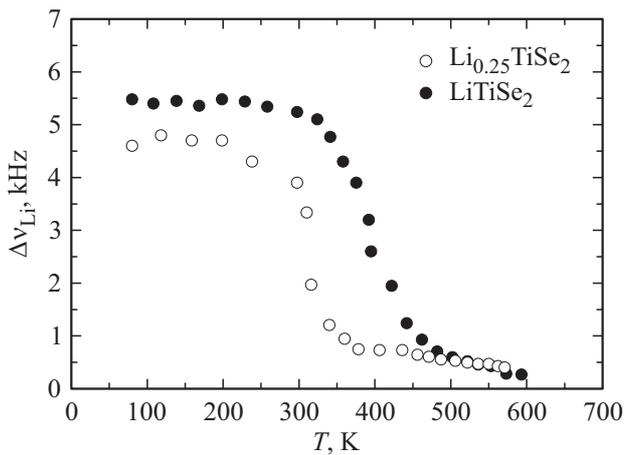


Рис. 3. Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР, измеренная на ядре ${}^7\text{Li}$, в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 на частоте 28 МГц.

онной диффузии. Стоит отметить, что несмотря на изоструктурность соединений, ширина линии в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ меньше в области низких температур, чем в LiTiSe_2 , что можно объяснить разницей диполь-дипольного взаимодействия ${}^7\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$ из-за разной концентрации ионов Li^+ в системах [14]. Сужение линии в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ происходит при более низкой температуре, чем в LiTiSe_2 . Данный факт свидетельствует о том, что атомные перескоки лития в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ на шкале частот $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ начинаются при более низкой температуре, чем в LiTiSe_2 . Данные с рис. 3 можно сравнить с поведением ширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ для $\text{Li}_{0.7}\text{TiSe}_2$, измеренными на 77.7 МГц [18]. В целом, поведение $\Delta\nu_{\text{Li}}(T)$ для $\text{Li}_{0.7}\text{TiSe}_2$ совпадает с полученными нами результатами для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 . Единственным отличием является то, что в $\text{Li}_{0.7}\text{TiSe}_2$ сужение линии вследствие атомного движения начинается около температуры 200 К, при которой τ^{-1} достигает величины порядка 10^4 s^{-1} [18]. Вероятно, это связано с более низкими энергетическими барьерами для атомного движения лития в $\text{Li}_{0.7}\text{TiSe}_2$ по сравнению с барьерами в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 .

Температурные зависимости измеренных скоростей спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ (в одноэкспоненциальном приближении) на частотах 14.8 и 28 МГц для образцов $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 представлены на рис. 4. Необходимо отметить, что измеряемая скорость спин-решеточной релаксации R_1 , как правило, определяется суммой вкладов от взаимодействия ядерных спинов с электронами проводимости (R_{1e}), с парамагнитными примесями (R_{1p}), и от межъядерного диполь-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий, модулированных атомным движением (R_{1d}) [19]. Вклад от электронов проводимости (корринговский вклад) R_{1e} пропорционален температуре и не зависит от частоты, $R_{1e} = C_e T$. В парамагнетиках электронный вклад в скорость спин-решеточной релаксации доминирует при низких температурах, в то время как вклад, обусловленный

атомным движением R_{1d} , становится доминирующим в температурном диапазоне, при котором частота атомных перескоков τ^{-1} находится в пределах от 10^7 до 10^{11} s^{-1} . Из вставки на рис. 4 видно, что измеренная температурная зависимость скорости релаксации при $T < 300 \text{ K}$ может быть удовлетворительно описана линейной функцией $C_e T + B$ с параметрами $C_e = 1.62 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $B = 3.79 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и $C_e = 1.48 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $B = 7.17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ для LiTiSe_2 . Коэффициент C_e пропорционален квадрату плотности электронных состояний на уровне Ферми [19]. Параметр B определяет парамагнитный вклад R_{1p} в пределе низких температур. Для оценки параметров движения Li^+ нам необходимо выделить температурную зависимость вклада, создаваемого атомным движением R_{1d} , т.е. вычесть вклады R_{1e} и R_{1p} из экспериментальных данных. Данная процедура обычно основана на экстраполяции низкотемпературных данных $C_e T + B$ [20].

Анализ наших экспериментальных результатов выявил, что в обоих соединениях восстановление ядерной намагниченности ${}^7\text{Li}$ отклоняется от одноэкспоненциального поведения. В рассматриваемом температурном диапазоне кривые восстановления ${}^7\text{Li}$ могут быть удовлетворительно аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций. Двухэкспоненциальная релаксация ${}^7\text{Li}$ ранее уже наблюдалась в некоторых соединениях, содержащих литий [16]. Такое поведение может быть связано с ненулевым электрическим квадрупольным моментом ядра ${}^7\text{Li}$ [14]. На рис. 5, а и 5, б показано поведение быстрых компонент скоростей спин-решеточной релаксации R_{1F}^{Li} , связанных с атомным движением, на ядре ${}^7\text{Li}$, измеренных на двух резонансных частотах для

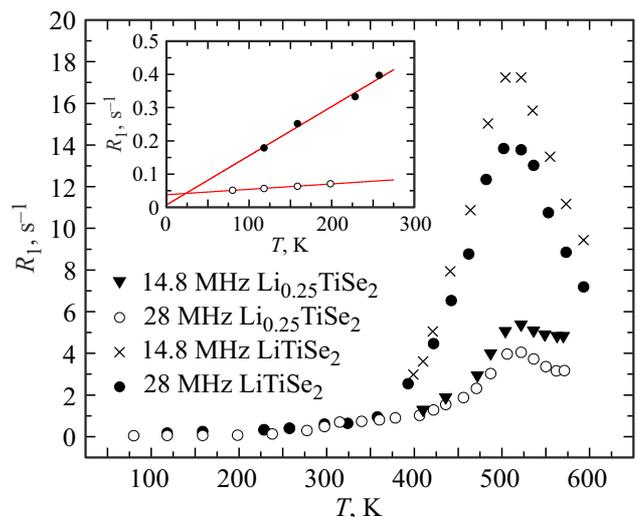


Рис. 4. Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации на ядре ${}^7\text{Li}$, измеренные на частотах 14.8 и 28 МГц для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 . На вставке приведено поведение скоростей релаксации ниже $T = 300 \text{ K}$, и красными линиями показаны линейные аппроксимации $C_e T + B$ для каждого соединения.

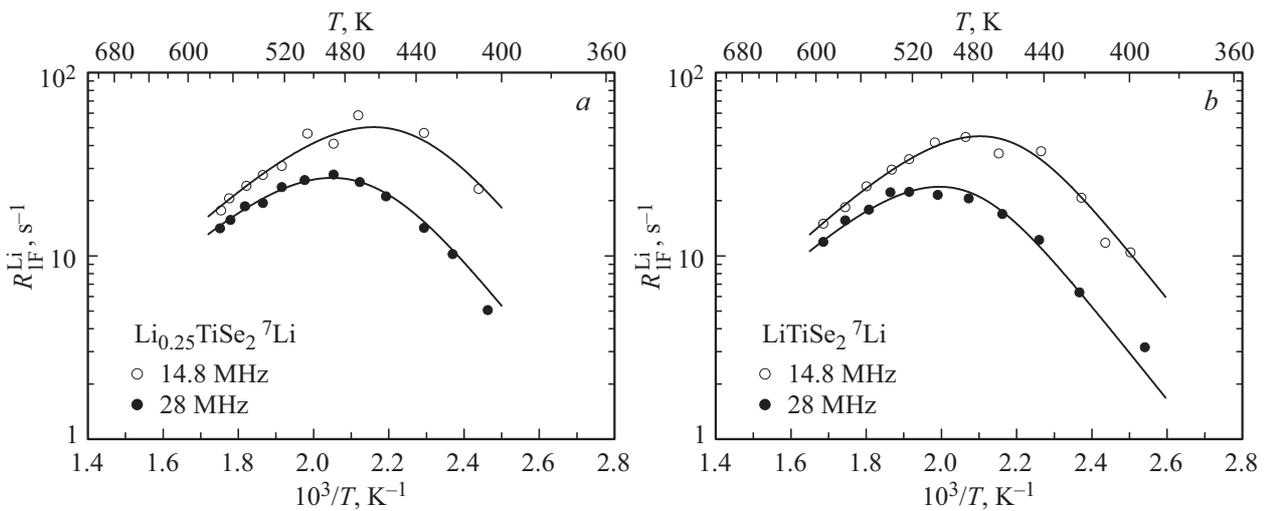


Рис. 5. Связанные с атомным движением компоненты скоростей спин-решеточной релаксации на ядре ${}^7\text{Li}$, измеренные на частотах 14.8 и 28 МГц в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ (а) и LiTiSe_2 (b), в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана аппроксимация данных моделью для квазидвумерной диффузии.

$\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 , соответственно, в зависимости от обратной температуры. Значительный разброс точек на графике может быть отнесен к определенной неустойчивости двухэкспоненциального описания кривых восстановления. Частотно-зависимый пик R_{1F}^{Li} наблюдается при температуре 463 К для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 475 К для LiTiSe_2 на частоте 14.8 МГц. Такой пик является типичным для вкладов в скорость спин-решеточной релаксации, обусловленных атомным движением [14]. Максимум скорости спин-решеточной релаксации должен наблюдаться при температуре, при которой частота атомных перескоков τ^{-1} становится приблизительно равной резонансной частоте ω . Принимая во внимание поведение ширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ (см. рис. 3), можно утверждать, что данный максимум R_{1F}^{Li} подтверждает наше предположение о существовании трансляционной диффузии ионов Li^+ в обоих соединениях.

Согласно стандартной теории ядерной спин-решеточной релаксации, обусловленной атомным движением [14], в пределе медленных движений (низкотемпературный склон, где $\omega\tau \gg 1$), R_{1F}^{Li} должна быть пропорциональна $\omega^{-2}\tau^{-1}$, а в пределе быстрых движений (высокотемпературный склон, где $\omega\tau \ll 1$) она пропорциональна τ и не зависит от частоты. Однако, из рис. 5, а и 5, b можно видеть, что частотная зависимость сохраняется на высокотемпературном склоне, хотя и становится слабее, чем на низкотемпературном склоне. Такая особенность поведения может быть объяснена в рамках низкоразмерной диффузии [21]. Хорошо известно, что скорости спин-решеточной релаксации не зависят от резонансной частоты в пределе быстрых движений только в случае изотропной (3D) атомной диффузии, тогда как в случае низкоразмерной (квази-1D, квази-2D) трансляционной диффузии частотная зависимость сохраняется на высокотемпературном склоне [21].

Поскольку TiSe_2 является слоистым дихалькогенидом, и литий в обоих соединениях был внедрен между слоями, мы можем предположить, что в данном случае действительно наблюдается квазидвумерная диффузия Li^+ . Вследствие этого, для аппроксимации данных была использована полуэмпирическая модель, ранее представленная в работе [21]:

$$R_{1F}^{\text{Li}} = \Delta M \tau \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2} \right), \quad (1)$$

где τ определяется из уравнения Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T). \quad (2)$$

Параметрами данной модели являются амплитудный множитель ΔM , энергия активации для диффузии E_a и предэкспоненциальный множитель из соотношения Аррениуса τ_0 . Данные параметры варьировались на двух частотах одновременно для достижения наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Результаты такой аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 5, а и 5, b. Как можно видеть из рис. 5, а и 5, b экспериментальные данные описываются достаточно хорошо, что подтверждает наше предположение о квазидвумерном механизме диффузии ионов Li^+ в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 . Соответствующие параметры аппроксимации приведены таблице.

Подводя итог обсуждению ЯМР-измерений на ядре ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 , мы можем заключить, что диффузионная подвижность Li^+ в обоих соединениях связана с особенностями структуры слоистых дихалькогенидов. Известные исследования диффузии ионов Li^+ в соединениях Li_xTiSe_2 [18,22,23] предсказывают, что данный механизм должен быть подобен тому, который реализуется в родственном классе соединений

Параметры атомного движения, полученные с помощью модели для квазидвумерной диффузии

Соединение	E_a (meV)	τ_0 (s)	ΔM (s ⁻²)
Li _{0.25} TiSe ₂	501 ± 28	(1.90 ± 0.16) · 10 ⁻¹⁴	(5.9 ± 0.2) · 10 ⁹
LiTiSe ₂	509 ± 15	(2.20 ± 0.12) · 10 ⁻¹⁴	(5.2 ± 0.2) · 10 ⁹

Li_xTiS₂ [24,25]. Исходя из того, что ионы Li⁺ в Li_{0.25}TiSe₂ и LiTiSe₂ занимают только одну кристаллографически неэквивалентную позицию (1b), в которой они октаэдрически координированы шестью атомами Se (рис. 1), наиболее предпочтительный диффузионный путь Li⁺ от одной октаэдрической позиции к другой может включать промежуточное заселение тетраэдрической позиции (2d) [18,22]. Таким образом, элементарный акт процесса диффузии в Li_{0.25}TiSe₂ и LiTiSe₂, вероятно, происходит по схеме 1b → 2d → 1b, аналогичной случаю Li_xTiS₂ [18,25], как показано на рис. 6.

Стоит отметить, что расстояние между двумя соседними октаэдрическими позициями (1b–1b) Li⁺ в ван-дер-ваальсовской щели составляет 3.60 Å, что является достаточно большим расстоянием для элементарного скачка. Данный факт подтверждает предположение о промежуточном заселении тетраэдрической позиции (2d) в процессе диффузии Li⁺ в Li_{0.25}TiSe₂ и LiTiSe₂. Пренебрегая любыми корреляциями атомных перескоков Li⁺, коэффициент диффузии D для случая квазидвумерного движения можно оценить, как:

$$D = L^2 \tau^{-1} / 4, \quad (3)$$

где L — длина элементарного скачка. Значение частоты перескоков τ^{-1} ионов Li⁺ в обоих соединениях может быть получено при комнатной температуре (297 K) с помощью параметров аппроксимации, приведенных в таблице, и уравнения Аррениуса (2); такая оценка дает $\tau^{-1}(297 \text{ K}) \approx 2.75 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ для Li_{0.25}TiSe₂ и $\tau^{-1}(297 \text{ K}) \approx 1.07 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ для LiTiSe₂. Если для определения длины L использовать расстояние 1b–2d (2.08 Å), мы получаем D (297 K) $\approx 2.98 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ для Li_{0.25}TiSe₂ и D (297 K) $\approx 1.16 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ для LiTiSe₂. Небольшая разница в значениях коэффициентов диффузии может быть связана с более высокой энергией активации диффузии лития в LiTiSe₂ (см. таблицу). Данные значения могут быть использованы для оценки ионной проводимости σ из соотношения Нернста–Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{nD(Ze)^2}{k_B T}, \quad (4)$$

где n — плотность носителей заряда в единице объема, а Ze — электрический заряд носителей. Согласно структурным данным [13], плотность ионов Li⁺ составляет $n = 3.44 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ в Li_{0.25}TiSe₂ и $n = 1.376 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ в LiTiSe₂. Используя приведенные выше значения, мы получаем следующие оценки: σ (297 K) = 6.39 · 10⁻⁷ S/cm для Li_{0.25}TiSe₂ и

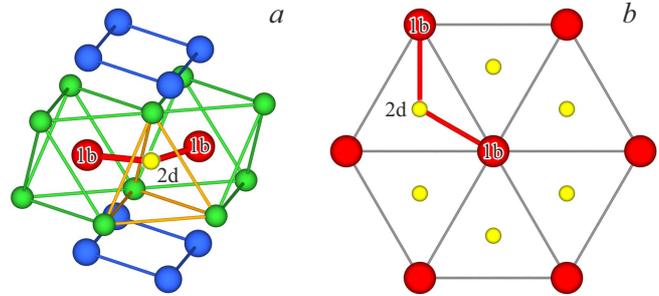


Рис. 6. а) Схематичное изображение перескоков Li⁺ в кристаллической структуре Li_xTiSe₂ из одной октаэдрической позиции в другую через промежуточную тетраэдрическую позицию (красным цветом изображены атомы Li в октаэдрической позиции, желтым — промежуточная тетраэдрическая 2d позиция Li, синим — Ti, зеленым — Se). б) Схематичное изображение перескоков Li⁺ через промежуточную тетраэдрическую позицию в литиевой подрешетке (красным цветом изображены атомы Li, желтым — промежуточные тетраэдрические 2d позиции Li).

σ (297 K) = 9.96 · 10⁻⁷ S/cm для LiTiSe₂. Разница значений может быть связана с меньшей концентрацией ионов Li⁺ в структуре Li_{0.25}TiSe₂ [13]. Полученные в данной работе величины можно сравнить с результатами ЯМР исследований Li_{0.7}TiSe₂ [18]. В упомянутой работе энергия активации диффузии лития составила ~ 370 meV, что существенно меньше полученных нами величин [18]. Такая разница в энергии активации между родственными соединениями может быть связана с тем, что концентрация интеркалированного лития Li_{0.7} является наиболее энергетически выгодной для диффузии ионов. В дополнение, можно провести сравнение оцененных нами значений коэффициентов диффузии D с данными для родственного соединения LiTiS₂. Коэффициент диффузии Li⁺ в монокристалле LiTiS₂ был определен потенциостатическим методом и составил D (LiTiS₂) ~ 1.0 · 10⁻⁸ cm²/s при комнатной температуре [5]. Данное значение на три порядка величины больше, чем определенные нами для Li_{0.25}TiSe₂ и LiTiSe₂. Из этого следует, что диффузия лития в соединениях Li_xTiSe₂ происходит значительно медленнее, чем в соединениях Li_xTiS₂ [18,26], что, по всей видимости, связано с более высоким активационным барьером для диффузии лития [18].

Для энергии активации диффузии серебра E_a в Ag_xTiS₂ в работе [27] была предложена формула, которую можно использовать для описания диффузии во всех

интеркалатных соединениях, где интеркалант занимает октаэдрическую позицию в ван-дер-ваальсовой щели:

$$E_a = \Delta H_0 - \frac{J}{\alpha + x} \quad (5)$$

Здесь ΔH_0 — разность энтальпии связи иона интеркаланта в октаэдрически (основной) и тетраэдрически (возбужденной) координированных халькогеном позициях; второй член правой части описывает упругое взаимодействие в виде, предложенном в [28]. Согласно этому представлению, межслоевая химическая связь моделируется пружиной с жесткостью k и длиной c_0 , которые изменяются при интеркаляции до величин K и c_L , соответственно. Тогда результирующая энергия в расчете на ион будет:

$$\frac{E}{N} = J \frac{x}{\alpha + x}, \quad \text{где } J = \frac{K}{2} (c_L - c_0)^2, \quad \alpha = \frac{K}{k}, \quad (6)$$

x — безразмерная концентрация. Поскольку все величины в формуле (6) положительны, то упругие искажения, вносимые интеркалированным ионом, понижают энергию активации, определяемую формулой (5). Следовательно, снижение упругих искажений должно приводить к возрастанию энергии активации диффузии. Как показано в [29], возрастание межслоевого расстояния при постоянном ионном радиусе снижает упругие искажения. Таким образом, увеличение параметра решетки c_0 в TiSe_2 по сравнению с этим параметром в TiS_2 должно приводить к росту энергии активации диффузии лития в TiSe_2 . Используя разность энергий активации диффузии лития в TiS_2 и TiSe_2 , можно оценить вклады ΔH_0 и упругости в общую величину E_a . Жесткость межслоевой связи можно оценить из величины сжимаемости в направлении нормали к базисной плоскости. Для TiS_2 сжимаемость $\eta_c = 1.46 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [30], а для TiSe_2 $\eta_c = 1.53 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [31]. Как видим, жесткость почти одинакова, разница составляет не более 5%. Величина J для TiS_2 оценивалась как $\sim 0.1 \text{ eV}$ [28], тогда как для TiSe_2 оценка дает $J = 0.435 \text{ eV}$ [27]. Таким образом, если бы энергия активации изменялась бы только из-за упругого вклада, то разница в значениях E_a для TiS_2 и TiSe_2 составляла бы не менее 0.3 eV . Реально же E_a для TiS_2 оценивается от 0.4 eV [32] до 0.45 eV [33], и разность $E_a(\text{TiSe}_2) - E_a(\text{TiS}_2)$ составляет $0.06 - 0.1 \text{ eV}$. Это означает, что основное изменение энергии активации обусловлено различием ΔH_0 , отражающим разницу в величине ковалентного вклада в энтальпию связи иона с решеткой-хозяином в октаэдрически и тетраэдрически координированных халькогеном позициях. Видно, что эта разность значительно меньше в случае TiSe_2 и может быть оценена как $0.6 - 0.66 \text{ eV}$ [27] против 0.88 eV в TiS_2 . Очевидно, что это обусловлено большей поляризуемостью селена по сравнению с серой, обеспечивающей более эффективное взаимодействие подвижного лития с подрешеткой халькогена в случае TiSe_2 .

4. Заключение

Анализ температурных и частотных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации ^7Li в интеркалированных литием диселенидах титана $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и LiTiSe_2 выявил диффузионное движение ионов Li^+ в данных соединениях. В температурном диапазоне выше 370 K основной вклад в скорость спин-решеточной релаксации вносит трансляционная диффузия Li^+ . Экспериментальные данные по релаксации в обоих соединениях демонстрируют поведение, характерное для процесса низкоразмерной (квазидвумерной) диффузии. Это может быть связано со структурными особенностями диселенидов лития Li_xTiSe_2 , которые состоят из слоев Se-Ti-Se с ионами Li^+ , внедренными в ван-дер-ваальсовские пустоты между слоями. Максимум скорости спин-решеточной релаксации ^7Li наблюдается на частоте 14.8 MHz при 463 K для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 475 K для LiTiSe_2 . Экспериментальные данные для обоих соединений удовлетворительно описываются в рамках полуэмпирической модели для квазидвумерной трансляционной диффузии с энергией активации 501 meV для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 509 meV для LiTiSe_2 . Наши оценки коэффициента диффузии лития при комнатной температуре показали значения $D = 2.98 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ для $\text{Li}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и $D = 1.16 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ для LiTiSe_2 , что существенно меньше, чем было получено для родственного соединения LiTiS_2 [26].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Института физики металлов УрО РАН (Пер. № НИОКТР 122021000036-3) и Института химии твердого тела УрО РАН (Пер. № НИОКТР 124020600047-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, M.S. Postnikov, E.G. Shkvarina, A.S. Volegov, S.V. Pryanichnikov, P.A. Zayats, A.M. Lebedev, R.G. Chumakov, A.N. Titov. *Inorg. Chem.* **63**, 2, 934 (2024).
- [2] E.A. Suslov, O.V. Bushkova, E.A. Sherstobitova, O.G. Reznitskikh, A.N. Titov. *Ionics* **22**, 4, 503 (2016).
- [3] A. Chaturvedi, P. Hu, C. Kloc, Y.-S. Lee, V. Aravindan, S. Madhavi. *J. Mater. Chem. A* **5**, 37, 19819 (2017).
- [4] A.Yu. Kuznetsova, E.A. Suslov, A.N. Titov. *J. Chem. Phys.* **160**, 21, 211103 (2024).
- [5] M.S. Whittingham. *Prog. Solid State Chem.* **12**, 1, 41 (1978).
- [6] M.S. Whittingham. *Chem. Rev.* **104**, 10, 4271 (2004).
- [7] A.D. Yoffe. *Solid State Ionics* **9–10**, 1, 59 (1983).
- [8] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghbi. *Lithium Batteries. Science and Technology.* Springer, Berlin (2016). 619 p.

- [9] P. Li, X. Zheng, H. Yu, G. Zhao, J. Shu, X. Xu, W. Sun, S.X. Dou. *Energy Storage Mater.* **16**, 512 (2019).
- [10] C. Zhao, D. Wang, R. Lian, D. Kan, Y. Dou, C. Wang, G. Chen, Y. Wei. *Applied Surface Science* **540**, 1, 148314 (2021).
- [11] C.V. Chandran, P. Heitjans, in: *Annual Reports on NMR Spectroscopy* / ed. G.A. Webb. Academic Press **89**, 1 (2016).
- [12] A.V. Skripov, A.V. Solonin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov. *Molecules* **25**, 12, 2940 (2020).
- [13] Е.А. Суслов. дис. канд. хим. наук: 02.00.04. Екатеринбург (2017).
- [14] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford university press, Oxford (1961). 553 с.
- [15] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19, 7123 (2013).
- [16] A.V. Skripov, A.V. Solonin, M.B. Ley, T.R. Jensen, Y. Filinchuk. *J. Phys. Chem. C* **117**, 29, 14965 (2013).
- [17] A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 29, 11018 (2011).
- [18] W. Bensch, T. Bredow, H. Ebert, P. Heitjans, S. Indris, S. Mankovsky, M. Wilkening. *Prog. in Solid State Chem.* **37**, 2, 206 (2009).
- [19] R.G. Barnes, in: *Hydrogen in Metals III* / ed. H. Wipf. Springer, Berlin (1997). P. 93.
- [20] A.V. Solonin, A.L. Buzlukov, A.V. Skripov, M. Latroche, V. Paul-Boncour. *J. of Solid State Chem.* **182**, 3, 586 (2009).
- [21] P.M. Richards, in: *Physics of Superionic Conductors* / ed. M.B. Salamon. Springer, Berlin (1979). P. 141.
- [22] C. Ramírez, R. Adelung, R. Kunz, L. Kipp, W. Schattke. *Phys. Rev. B* **71**, 3, 035426 (2005).
- [23] C. Ramírez, W. Schattke. *Surf. Science* **482**, 424 (2001).
- [24] A. Van der Ven, J.C. Thomas, Q. Xu, B. Swoboda, D. Morgan. *Phys. Rev. B* **78**, 10, 104306 (2008).
- [25] M. Wilkening, P. Heitjans. *Phys. Rev. B* **77**, 2, 024311 (2008).
- [26] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn. *Solid State Ionics* **70**, 434 (1994).
- [27] А.Н. Титов. *ФТТ* **51**, 4, 675 (2009).
- [28] J.R. Dahn, D.C. Dahn, R.R. Haering. *Solid State Commun.* **42**, 3, 179 (1982).
- [29] T. Hibma, in: *Intercalation Chemistry* / ed. M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Academic Press, London (1982). P. 285–313.
- [30] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.L. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. *Phys. Rev. B* **57**, 5106 (1998).
- [31] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 9, 1567 (2000).
- [32] B. Ruprecht, J. Heine, M. Wilkening, S. Indris, J. Wontcheu, W. Bensch, T. Bredow, P. Heitjans. *Diffusion Fundamentals* **12**, 106 (2010).
- [33] R.L. Kleinberg, B.G. Silbernagel. *Solid State Communications* **36**, 345 (1980).

Редактор Т.Н. Василевская