15,11

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

© Р.В. Скорюнов [1], О.А. Бабанова [1,2], А.В. Солонинин [1], А.Н. Титов [1], О.В. Бушкова [3], А.В. Скрипов [1]

[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 $^7$Li в этих соединениях в широком температурном диапазоне (80−593 K). Показано, что поведение скоростей спин-решеточной релаксации при температурах выше 300 K определяется квазидвумерной трансляционной диффузией ионов $Li^+$. Диффузия лития в соединении $Li_{0.25}TiSe_2$ характеризуется энергией активации 501(28) meV, а в соединении $LiTiSe_2$ — 509(15) meV. Оценены коэффициенты диффузии и ионная проводимость лития в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$ при 297 K.

**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 (интеркалированию) различных органических и неорганических объектов [1–4]. Такие соединения с общей формулой $MX_2$ (M = переходный металл, X = S, Se, Te) формируют структуры, которые состоят из слоев X−M−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 интеркалации щелочных металлов возникает зарядовый (электронный) перенос между внедренными атомами и X−M−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]. Интеркалированые 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 материалов для литиевых аккумуляторов [2,6,8]. Диселенид титана $TiSe_2$ является соединением, родственным дисульфиду титана $TiS_2$, и недавние исследования интеркалированых 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 $^7$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 $P$-3$m$1) с параметрами решетки: $a = 3.6027(1)$ Å и $c = 6.4663(2)$ Å для $LiTiSe_2$ [13], $a = 3.5542(5)$ Å и $c = 6.1142(16)$ Å для $Li_{0.25}TiSe_2$ [13]. Схематичное изоб-

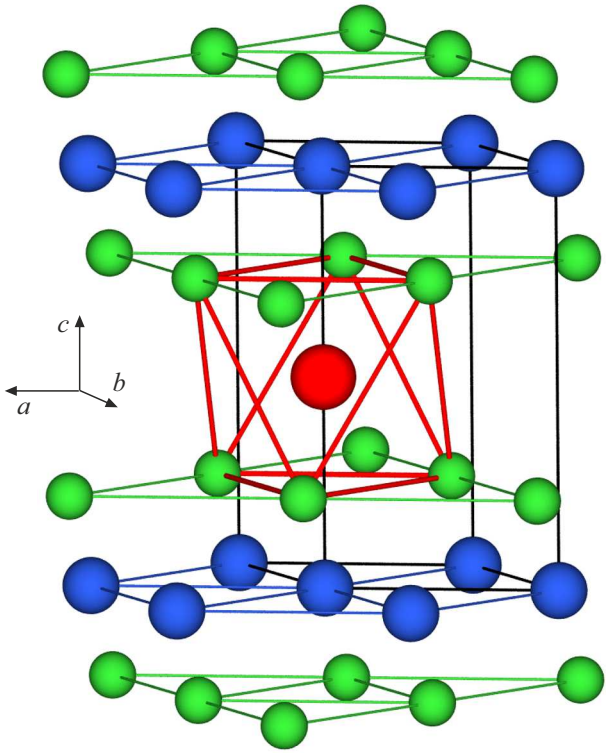


**Рис. 1.** Схематичное изображение структуры $Li_xTiSe_2$. Красным цветом изображены атомы Li, синим — Ti, зеленым — Se.

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

ЯМР-эксперименты на ядре $^7$Li были проведены на импульсном спектрометре с квадратурным фазовым детектированием на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14.8$ и 28 MHz в температурном интервале 80–593 K. 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 T. Для генерации радиочастотных импульсов были использованы компьютерный импульсный программатор SpinCore, синтезатор частоты PTS (Programmed Test Sources, Inc.) и широкополосной импульсный усилитель Kalmus мощностью 1 kW. Типичная длительность 90°-ного импульса составляла 5–6 $\mu$s. Для измерений при температурах $T \leq 300$ K 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 $\pm 0.1$ K. Измерения при температурах $T > 300$ K проводились с использованием резонансной ячейки со встроенной печкой, где температура контролировалась медь-константановой термопарой с точностью $\pm 0.5$ K. 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 $^7$Li одинаковы для обоих исследуемых соединений. В качестве примера, на рис. 2 приведена эволюция спектров ЯМР $^7$Li с температурой для $LiTiSe_2$, измеренных на частоте 28 MHz. При низких температурах ширина $\Delta\nu$ (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР $^7$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 перескоков атомов лития, $\tau^{-1}$, становится примерно равной величине $2\pi\Delta\nu_R$ [14]. В исследуемых соединениях существенное сужение линии происходит при температуре, при которой $\tau^{-1}$ достигает порядка $10^4\,s^{-1}$. При низких температурах форма спектра ЯМР $^7$Li для $LiTiSe_2$ имеет также характерные „крылья", которые могут быть связаны с неразрешенными квадрупольными сателлитами.

На рис. 3 показаны температурные зависимости ширины $\Delta\nu_{Li}$ спектров ЯМР, измеренные на ядре $^7$Li в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. Поведение $\Delta\nu_{Li}(T)$ 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 K в $Li_{0.25}TiSe_2$ и 350 K в $LiTiSe_2$. В области высокотемпературного плато значения $\Delta\nu_{Li}$ очень низкие ($\sim 0.37$ kHz для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $\sim 0.26$ kHz для $LiTiSe_2$ при 570 K), что указывает на практически полное усреднение диполь-дипольного взаимодействия $^7$Li–$^7$Li. Такое поведение $\Delta\nu_{Li}$ наблюдается в случае трансляци-

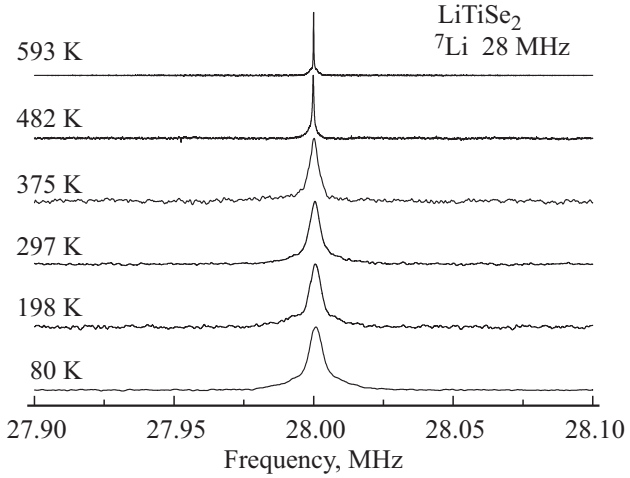


**Рис. 2.** Эволюция спектров ЯМР $^7$Li для $LiTiSe_2$ с температурой.

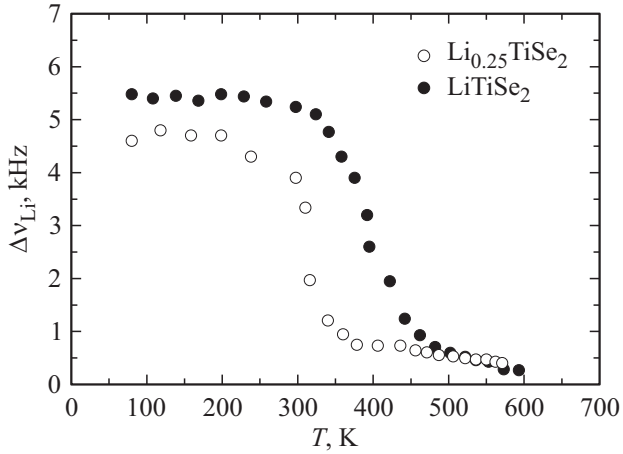


**Рис. 3.** Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР, измеренная на ядре $^7$Li, в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$ на частоте 28 MHz.

онной диффузии. Стоит отметить, что несмотря на изоструктурность соединений, ширина линии в $Li_{0.25}TiSe_2$ меньше в области низких температур, чем в $LiTiSe_2$, что можно объяснить разницей диполь-дипольного взаимодействия $^7$Li–$^7$Li из-за разной концентрации ионов $Li^+$ в системах [14]. Сужение линии в $Li_{0.25}TiSe_2$ происходит при более низкой температуре, чем в $LiTiSe_2$. Данный факт свидетельствует о том, что атомные перескоки лития в $Li_{0.25}TiSe_2$ на шкале частот $\sim 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ начинаются при более низкой температуре, чем в $LiTiSe_2$. Данные с рис. 3 можно сравнить с поведением ширины линии ЯМР $^7$Li для $Li_{0.7}TiSe_2$, измеренными на 77.7 MHz [18]. В целом, поведение $\Delta\nu_{\mathrm{Li}}(T)$ для $Li_{0.7}TiSe_2$ совпадает с полученными нами результатами для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. Единственным отличием является то, что в $Li_{0.7}TiSe_2$ сужение линии вследствие атомного движения начинается около температуры 200 K, при которой $\tau^{-1}$ достигает величины порядка $10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ [18]. Вероятно, это связано с более низкими энергетическими барьерами для атомного движения лития в $Li_{0.7}TiSe_2$ по сравнению с барьерами в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$.

Температурные зависимости измеренных скоростей спин-решеточной релаксации $^7$Li (в одноэкспоненциальном приближении) на частотах 14.8 и 28 MHz для образцов $Li_{0.25}TiSe_2$ 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 ($R_{1\mathrm{e}}$), с парамагнитными примесями ($R_{1\mathrm{p}}$), и от межъядерного диполь-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий, модулированных атомным движением ($R_{1\mathrm{d}}$) [19]. Вклад от электронов проводимости (корринговский вклад) $R_{1\mathrm{e}}$ пропорционален температуре и не зависит от частоты, $R_{1\mathrm{e}} = C_{\mathrm{e}}T$. В парамагнетиках электронный вклад в скорость спин-решеточной релаксации доминирует при низких температурах, в то время как вклад, обусловленный атомным движением $R_{1\mathrm{d}}$, становится доминирующим в температурном диапазоне, при котором частота атомных перескоков $\tau^{-1}$ находится в пределах от $10^7$ до $10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}$. Из вставки на рис. 4 видно, что измеренная температурная зависимость скорости релаксации при $T < 300$ K может быть удовлетворительно описана линейной функцией $C_{\mathrm{e}}T + B$ с параметрами $C_{\mathrm{e}} = 1.62 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$ и $B = 3.79 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $C_{\mathrm{e}} = 1.48 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$ и $B = 7.17 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ для $LiTiSe_2$. Коэффициент $C_{\mathrm{e}}$ пропорционален квадрату плотности электронных состояний на уровне Ферми [19]. Параметр $B$ определяет парамагнитный вклад $R_{1\mathrm{p}}$ в пределе низких температур. Для оценки параметров движения $Li^+$ нам необходимо выделить температурную зависимость вклада, создаваемого атомным движением $R_{1\mathrm{d}}$, т. е. вычесть вклады $R_{1\mathrm{e}}$ и $R_{1\mathrm{p}}$ из экспериментальных данных. Данная процедура обычно основана на экстраполяции низкотемпературных данных $C_{\mathrm{e}}T + B$ [20].

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

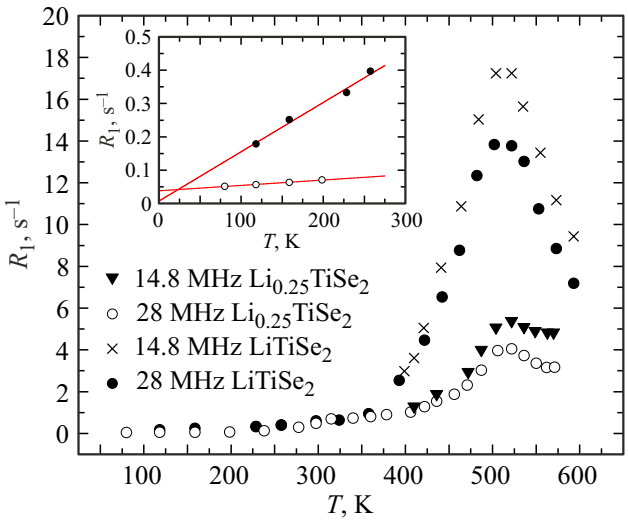


**Рис. 4.** Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации на ядре $^7$Li, измеренные на частотах 14.8 и 28 MHz для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. На вставке приведено поведение скоростей релаксации ниже $T = 300$ K, и красными линиями показаны линейные аппроксимации $C_{\mathrm{e}}T + B$ для каждого соединения.

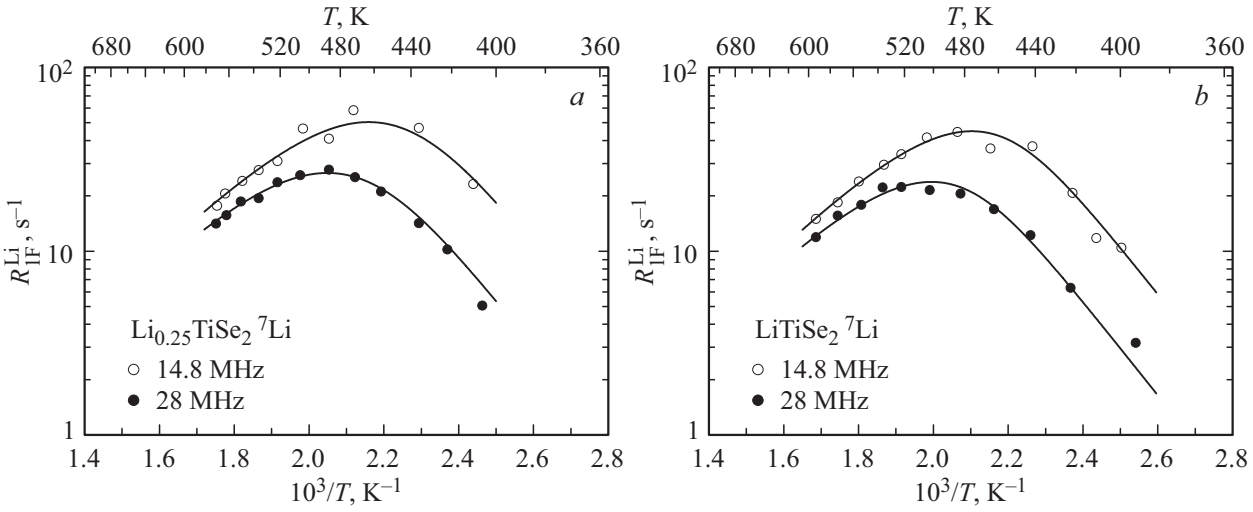


**Рис. 5.** Связанные с атомным движением компоненты скоростей спин-решеточной релаксации на ядре $^7$Li, измеренные на частотах 14.8 и 28 MHz в $Li_{0.25}TiSe_2$ (*a*) и $LiTiSe_2$ (*b*), в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана аппроксимация данных моделью для квазидвумерной диффузии.

$Li_{0.25}TiSe_2$ 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 $R_1^{Li}$ наблюдается при температуре 463 K для $Li_{0.25}TiSe_2$ и 475 K для $LiTiSe_2$ на частоте 14.8 MHz. 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 $\tau^{-1}$ становится приблизительно равной резонансной частоте $\omega$. Принимая во внимание поведение ширины линии ЯМР $^7$Li (см. рис. 3), можно утверждать, что данный максимум $R_1^{Li}$ 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 $\tau$ и не зависит от частоты. Однако, из рис. 5, *a* 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]:

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

где $\tau$ определяется из уравнения Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T). \tag{2}$$

Параметрами данной модели являются амплитудный множитель $\Delta M$, энергия активации для диффузии $E_a$ и предэкспоненциальный множитель из соотношения Аррениуса $\tau_0$. Данные параметры варьировались на двух частотах одновременно для достижения наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Результаты такой аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 5, *a* и 5, *b*. Как можно видеть из рис. 5, *a* и 5, *b* экспериментальные данные описываются достаточно хорошо, что подтверждает наше предположение о квазидвумерном механизме диффузии ионов $Li^+$ в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. Соответствующие параметры аппроксимации приведены таблице.

Подводя итог обсуждению ЯМР-измерений на ядре $^7$Li в $Li_{0.25}TiSe_2$ 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) | $\tau_0$ (s) | $\Delta M$ ($s^{-2}$) |
|---|---|---|---|
| $Li_{0.25}TiSe_2$ | $501 \pm 28$ | $(1.90 \pm 0.16) \cdot 10^{-14}$ | $(5.9 \pm 0.2) \cdot 10^9$ |
| $LiTiSe_2$ | $509 \pm 15$ | $(2.20 \pm 0.12) \cdot 10^{-14}$ | $(5.2 \pm 0.2) \cdot 10^9$ |

$Li_xTiS_2$ [24,25]. Исходя из того, что ионы $Li^+$ в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$ 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 $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$, вероятно, происходит по схеме 1b → 2d → 1b, аналогичной случаю $Li_xTiS_2$ [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 $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. Пренебрегая любыми корреляциями атомных перескоков $Li^+$, коэффициент диффузии $D$ для случая квазидвумерного движения можно оценить, как:

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

где $L$ — длина элементарного скачка. Значение частоты перескоков $\tau^{-1}$ 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 $\tau^{-1}(297\,\mathrm{K}) \approx 2.75 \cdot 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $\tau^{-1}(297\,\mathrm{K}) \approx 1.07 \cdot 10^5\,\mathrm{s}^{-1}$ для $LiTiSe_2$. Если для определения длины $L$ использовать расстояние 1b–2d (2.08 Å), мы получаем $D$ (297 K) $\approx 2.98 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm^2/s}$ для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $D$ (297 K) $\approx 1.16 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm^2/s}$ для $LiTiSe_2$. Небольшая разница в значениях коэффициентов диффузии может быть связана с более высокой энергией активации диффузии лития в $LiTiSe_2$ (см. таблицу). Данные значения могут быть использованы для оценки ионной проводимости $\sigma$ из соотношения Нернста–Эйнштейна:

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

где $n$ — плотность носителей заряда в единице объема, а $Ze$ — электрический заряд носителей. Согласно структурным данным [13], плотность ионов $Li^+$ составляет $n = 3.44 \cdot 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ в $Li_{0.25}TiSe_2$ и $n = 1.376 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$ в $LiTiSe_2$. Используя приведенные выше значения, мы получаем следующие оценки: $\sigma$ (297 K)$= 6.39 \cdot 10^{-7}$ S/cm для $Li_{0.25}TiSe_2$ и

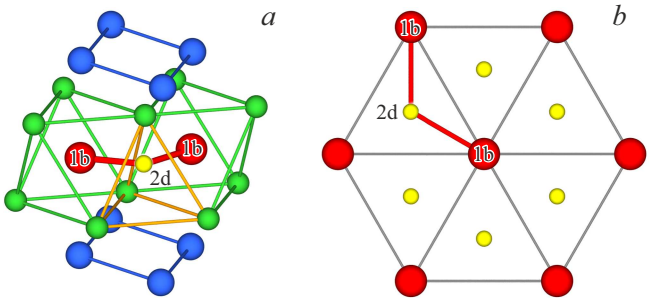


**Рис. 6.** *a*) Схематичное изображение перескоков $Li^+$ в кристаллической структуре $Li_xTiSe_2$ из одной октаэдрической позиции в другую через промежуточную тетраэдрическую позицию (красным цветом изображены атомы Li в октаэдрической позиции, желтым — промежуточная тетраэдрическая 2d позиция Li, синим — Ti, зеленым — Se). b) Схематичное изображение перескоков $Li^+$ через промежуточную тетраэдрическую позицию в литиевой подрешетке (красным цветом изображены атомы Li, желтым — промежуточные тетраэдрические 2d позиции Li).

$\sigma$ (297 K) $= 9.96 \cdot 10^{-7}$ S/cm для $LiTiSe_2$. Разница значений может быть связана с меньшей концентрацией ионов $Li^+$ в структуре $Li_{0.25}TiSe_2$ [13]. Полученные в данной работе величины можно сравнить с результатами ЯМР исследований $Li_{0.7}TiSe_2$ [18]. В упомянутой работе энергия активации диффузии лития составила $\sim 370$ meV, что существенно меньше полученных нами величин [18]. Такая разница в энергии активации между родственными соединениями может быть связана с тем, что концентрация интеркалированого 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 $LiTiS_2$. Коэффициент диффузии $Li^+$ в монокристалле $LiTiS_2$ был определен потенциостатическим методом и составил $D$ ($LiTiS_2$) $\sim 1.0 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^2/s}$ при комнатной температуре [5]. Данное значение на три порядка величины больше, чем определенные нами для $Li_{0.25}TiSe_2$ и $LiTiSe_2$. Из этого следует, что диффузия лития в соединениях $Li_xTiSe_2$ происходит значительно медленнее, чем в соединениях $Li_xTiS_2$ [18,26], что, по всей видимости, связано с более высоким активационным барьером для диффузии лития [18].

Для энергии активации диффузии серебра $E_a$ в $Ag_xTiS_2$ 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:

$$E_a = \Delta H_0 - \frac{J}{\alpha + x} \tag{5}$$

Здесь $\Delta H_0$ — 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 интеркалации до величин $K$ и $c_L$, соответственно. Тогда результирующая энергия в расчете на ион будет:

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

$x$ — 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 $\Delta H_0$ 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 $\sim 0.1$ eV [28], тогда как для $TiSe_2$ оценка дает $J = 0.435$ 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 $E_a(TiSe_2) - E_a(TiS_2)$ составляет 0.06–0.1 eV. Это означает, что основное изменение энергии активации обусловлено различием $\Delta H_0$, 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 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 $^7$Li в интеркалированых литием диселенидах титана $Li_{0.25}TiSe_2$ 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 $^7$Li наблюдается на частоте 14.8 MHz при 463 K для $Li_{0.25}TiSe_2$ 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 $Li_{0.25}TiSe_2$ 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 $Li_{0.25}TiSe_2$ 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 (Рег. № НИОКТР 122021000036-3) и Института химии твердого тела УрО РАН (Рег. № 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. Zaghib. 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. Soloninin, 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 c.
[15] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, *19*, 7123 (2013).
[16] A.V. Skripov, A.V. Soloninin, 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. Wiemhoöfer, 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. Soloninin, 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*