

УДК 543.429.23

**ЗАРЯДОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ЛИТИЯ
В Li_2TiO_3 ПО ДАННЫМ ЯМР $^{6,7}\text{Li}$** **Я.В. Бакланова¹, И.Ю. Арапова², И.Р. Шеин¹, Л.Г. Максимова¹,
К.Н. Михалев², Т.А. Денисова¹**¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: baklanovay@ihim.uran.ru

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 28 февраля 2013 г.

Проведен сравнительный анализ спектров ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ для образцов моноклинного титаната лития, полученных при различных температурах синтеза. В спектрах ЯМР ^7Li установлено наличие трех линий, отличающихся величинами частот квадрупольного расщепления ν_Q и отнесенных согласно *ab initio* расчетам ГЭП к трем кристаллографическим позициям лития: Li1 ($\nu_Q \sim 27$ кГц), Li2 ($\nu_Q \sim 59$ кГц) и Li3 ($\nu_Q \sim 6$ кГц). Исследована динамика ионов лития в широком диапазоне температур — от 300 до 900 К. Обнаружено, что сужение спектров ЯМР ^7Li в результате термически активированной диффузии ионов лития в низкотемпературном образце Li_2TiO_3 наблюдается при более высокой температуре по сравнению с образцом высокотемпературного титаната лития. На основании анализа спектров ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ высказано предположение о наличии смешанной заселенности позиций лития и титана в соответствующих слоях кристаллической структуры низкотемпературного титаната лития, что затрудняет перенос ионов лития по регулярным кристаллографическим позициям.

Ключевые слова: титанат лития, ЯМР $^{6,7}\text{Li}$, ионная подвижность, *ab initio* расчеты, ГЭП.

ВВЕДЕНИЕ

Металлаты лития вызывают большой интерес и широко исследуются в настоящее время, поскольку являются перспективными материалами для ядерных реакторов, составляют основу электрохимических и люминесцентных устройств, а также сенсоров на различные газы [1, 2]. Так, титанат лития Li_2TiO_3 предложено использовать в качестве одного из компонентов материала для электродов в литиевых аккумуляторах [3, 4] и топливных элементах [5]. В последнее время Li_2TiO_3 моноклинной модификации привлек к себе внимание как материал размножителя (бридера) в реакторах с тепловыми нейтронами вследствие высокой скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (475—675 К), термической стабильности и химической стойкости [6—8].

Моноклинная β -фаза титаната лития [9] известна давно как одна из трех полиморфных структурных модификаций Li_2TiO_3 . Слоистая структура соединения с ростом температуры выше ~ 1425 К переходит в кубическую структуру γ -фазы [10]. Считается, что при температурах синтеза ≥ 575 К может существовать также метастабильная α -фаза с кубической структурой типа NaCl [11]. Выполненные квантово-химические расчеты [12] указывают на стабильность моноклинной кристаллической структуры Li_2TiO_3 по отношению к смеси исходных фаз Li_2O и TiO_2 и дают хорошее согласие рассчитанных параметров решетки с экспериментальными зна-

чениями. Анализ электронной структуры показал, что это соединение является широкозонным полупроводником [12] в соответствии с результатами измерения электросопротивления [13].

В ходе исследования процессов взаимодействия титаната лития Li_2TiO_3 с водными растворами кислот установлено, что степень обмена ионов Li^+ на H^+ зависит от условий получения рассматриваемых солей. Низкотемпературные (ЛТ) фазы моноклинного титаната лития Li_2TiO_3 формируются при температурах до 970 К и позволяют провести реакцию ионного обмена полностью, тогда как высокотемпературные (НТ), формирующиеся при температурах ≥ 1270 К, — лишь на ~50 % [14, 15]. Различие в степени замещения обусловлено особенностями кристаллической структуры этих двух фаз. Ряд исследователей полагает, что низко- и высокотемпературные состояния Li_2TiO_3 не являются кристаллическими модификациями как таковыми, а имеют одну и ту же моноклинную структуру с различной степенью беспорядка [16, 17]. Однако, если кристаллическая структура моноклинной модификации, полученной при температурах выше 1270 К, подробно описана в [9, 18], то для ЛТ фаз до недавнего времени имелся лишь ряд указаний на их принадлежность к слоистым соединениям на основе структурного типа NaCl [16]. В наших работах [19, 20] проведено уточнение кристаллической структуры ЛТ фазы моноклинного Li_2TiO_3 путем анализа картин рентгеновской и электронной дифракции. Показано, что низкотемпературная фаза Li_2TiO_3 является менее упорядоченной по отношению к высокотемпературной вследствие нарушения укладки слоев LiTi_2O_6 , приводящего к формированию трех типов локальной симметрии $C2/c$, $C2/m$ и $P3_121$.

Не так давно появились первые работы по исследованию моноклинного металлата лития методом ЯМР. По данным [14], в спектрах ЯМР ^7Li присутствуют две пары сателлитных линий с частотами квадрупольного расщепления (ν_Q) 21,0 и 44,5 кГц, которые отнесены к позициям ионов лития в слое Li1—Li2 ($\nu_Q = 21,0$ кГц) и $\text{Li3—Ti}_2\text{O}_6$ ($\nu_Q = 44,5$ кГц) на основании оценки градиентов электрического поля (ГЭП) модели точечных зарядов. В работе [21] моноклинный титанат лития изучали как экспериментально методом ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ в диапазоне температур 150—500 К, так и теоретически — методом молекулярной динамики. Было показано, в частности, что ионы лития кроме октаэдрических структурных позиций Li1 , Li2 и Li3 могут занимать тетраэдрическую позицию при наличии вблизи вакансии; предложен один из путей диффузии ионов лития — вдоль кристаллографической оси c между слоями лития и LiTi_2O_6 . Совсем недавно [22] методами импедансной спектроскопии и спин-разрешенного (SAE) эха (ЯМР ^7Li) изучена медленная диффузия ионов лития в моноклинном Li_2TiO_3 ; в результате авторы получили значения коэффициентов диффузии и оценили величины энергии активации переноса ионов Li^+ при различных температурах. Следует отметить, что в перечисленных работах все экспериментальные данные по ЯМР исследованию получены в области температур ниже 500 К, когда имеет место только "медленная" диффузия ионов лития. Не было проведено детального анализа формы линии спектра ЯМР ^7Li в сопоставлении с *ab initio* квантово-химическими расчетами параметров ГЭП, практически отсутствуют данные ЯМР по сопоставлению НТ и ЛТ образцов титаната лития.

Настоящая работа предпринята с целью установления методами ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ особенностей эволюции зарядового распределения вблизи ионов лития и их подвижности при 300—900 К в структуре высоко- и низкотемпературных фаз моноклинного Li_2TiO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат лития Li_2TiO_3 получали твердофазным взаимодействием карбоната лития Li_2CO_3 (99,9 %) с диоксидом титана TiO_2 (99,9 %) с последующим многоступенчатым отжигом при температурах 600—920 К (низкотемпературная фаза Li_2TiO_3 — образец ЛТ— LiTi) и 600—1300 К (высокотемпературная фаза Li_2TiO_3 — образец НТ— LiTi). Перед исследованием образцы ЛТ— LiTi и НТ— LiTi отжигали в течение 2 ч при температурах 870 и 1270 К соответственно.

Химический состав образцов определяли эмиссионным спектральным анализом на приборе Optima 4300 DV с индуктивно связанной плазмой (содержание Ti) и атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer 503 (содержание Li).

Рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре STADI-P (STOE) с использованием стандартной трансмиссионной моды в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в угловом интервале $2\theta = 2\text{--}120^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Поликристаллический кремний ($a = 5,43075(5) \text{ \AA}$) применяли в качестве внешнего стандарта. Фазовый анализ образцов проводили на основе базы данных порошковой дифракции ICDD PDF2 (ICDD, USA, 2010). Исследование кристаллической структуры образца LT—LiTi подробно описано в работах [19, 20], а структурные параметры соединения HT—LiTi хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [9, 18].

Спектры ЯМР ^7Li регистрировали на импульсном спектрометре ЯМР Avance-500 (Bruker) во внешнем магнитном поле 11,74 Тл методом интегрирования сигнала свободной прецессии после одноимпульсной последовательности. Спектры ЯМР ^6Li ($^6I = 1$; $^6Q = -0.0006$ барн) в условиях вращения под магическим углом (MAS) были получены с использованием ротора диаметром 3,2 мм при частоте вращения 20 кГц. В качестве эталона применяли 1М водный раствор LiCl ($^6\delta = 0$ м.д.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры ЯМР ^7Li в образцах Li_2TiO_3 . Спектры ЯМР ^7Li для образцов Li_2TiO_3 , измеренные в диапазоне температур 300—900 К, представлены на рис. 1. Для ^7Li ($I = 3/2$) при учете взаимодействия квадрупольного момента ядра с ГЭП окружения следует ожидать три линии в спектре ЯМР в соответствии с разрешенными переходами, включающими квадрупольные сателлиты $+3/2 \leftrightarrow +1/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и центральный переход $+1/2 \leftrightarrow -1/2$. В интервале температур 300—500 К для обоих образцов в явном виде наблюдается две пары сателлитов, что соответствует, по крайней мере, двум кристаллографически неэквивалентным позициям лития в кристаллической решетке моноклинного Li_2TiO_3 . Наблюдаемые спектры в этой области температур (300—400 К) качественно согласуются с приведенными в [14, 21]. При температуре выше 500 К происходит резкое сужение линии центрального перехода, а при более высоких температурах ($T > 600 \text{ К}$) сателлитные "крылья" на спектрах исчезают. Таким образом, за счет термоактивированных перескоков ионов лития между неэквивалентными позициями происходит сужение линии центрального перехода и усреднение параметров тензора ГЭП в исследуемых образцах. Следует отметить, что сужение линии центрального перехода и усреднение квадрупольных сателлитов для образца LT—LiTi происходит при более высоких температурах (~ на 100 К выше), чем для образца HT—LiTi.

В структуре моноклинного Li_2TiO_3 ионы лития занимают три кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции: позиции Li(1), Li(2) между слоями Li—Ti₂O₆ и позиции Li(3), расположенные в слоях Li—Ti₂O₆ (рис. 2).

Моделирование формы спектра ЯМР ^7Li показывает, что каждый спектр можно описать суперпозицией трех линий с разными параметрами тензора ГЭП (рис. 3), причем соотношение интенсивностей этих линий близко к 2/1/1. Численный расчет

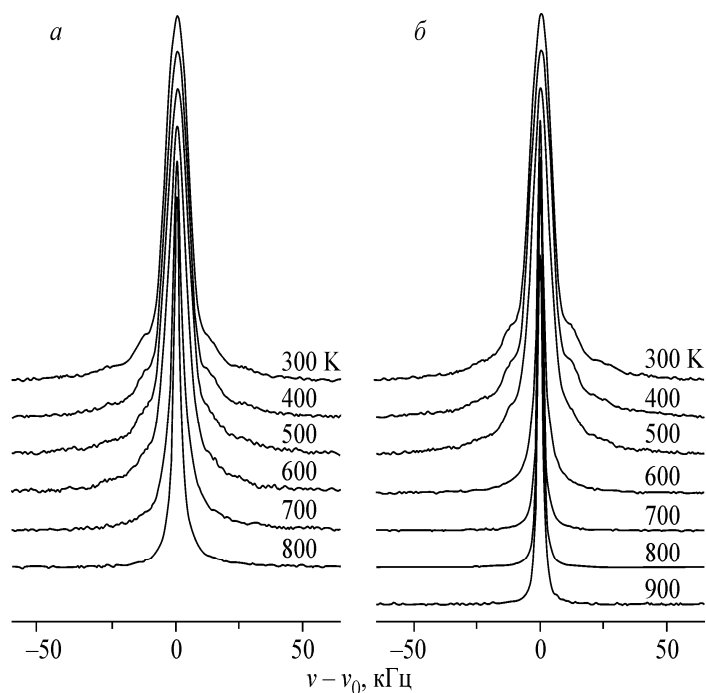


Рис. 1. Спектры ЯМР ^7Li , полученные в поле 11,74 Тл при разных температурах для образцов Li_2TiO_3 : LT—LiTi (а) и HT—LiTi (б); $\nu_Q = 194,37 \text{ МГц}$

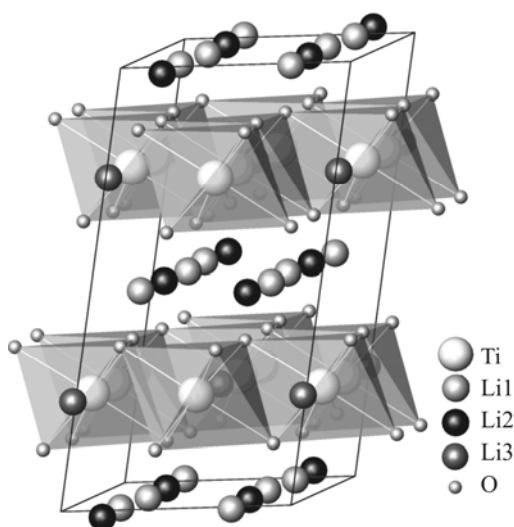


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры моноклинного титаната лития Li_2TiO_3

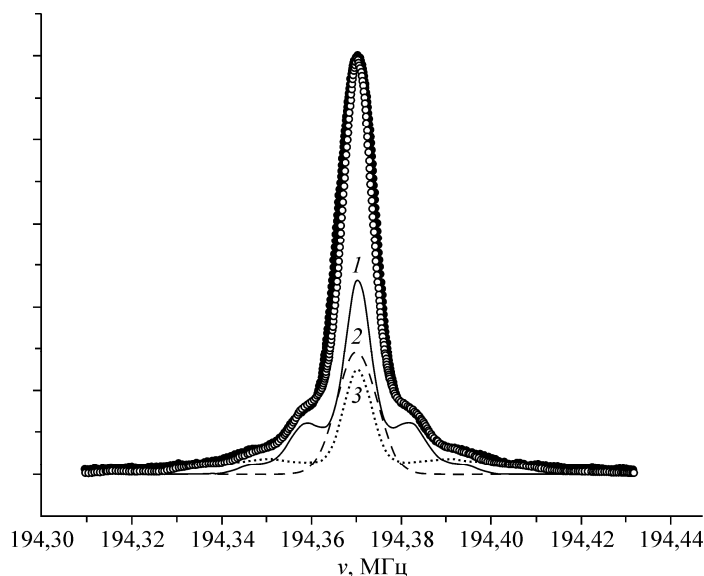


Рис. 3. Пример расчета формы спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ для образца Li_2TiO_3 (НТ—LiTi), полученного при температуре 300 К во внешнем магнитном поле 11,747 Тл: ● — экспериментальный спектр, ○ — расчетный спектр, 1 — позиция Li1, 2 — позиция Li2, 3 — позиция Li3

минимальным значением $\nu_Q \sim 6$ кГц.

Согласно сделанным расчетам, направления главных осей тензора ГЭП для всех трех неэквивалентных позиций лития в Li_2TiO_3 значительно отличаются, что объясняет практически полное усреднение квадрупольного взаимодействия (отсутствие спутных линий) в области высоких температур (> 800 К).

Температурная зависимость ширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$. Температурные зависимости ширины линии центрального перехода для обоих исследуемых образцов, ЛТ—LiTi и НТ—LiTi, моноклинного титаната лития представлены на рис. 5. Ясно видно, что значение ширины линии на половине высоты для образца НТ—LiTi начинает уменьшаться при более низкой температуре, чем для образца ЛТ—LiTi. Форма линии центрального перехода определяется в основном гомоядерным диполь-дипольным взаимодействием (${}^7\text{Li}$ — ${}^7\text{Li}$). В этом случае [25] изменение

формы линии был выполнен с использованием оригинальной программы, учитывающей магнитное сверхтонкое взаимодействие в первом порядке теории возмущений и взаимодействия квадрупольного момента ядра с ГЭП окружения до второго порядка теории возмущений [23]. Результаты расчета квадрупольной частоты $\nu_Q = e^2 q_{zz} Q / h(2I + 1)$, пропорциональной главному значению тензора ГЭП, $V_{zz} = eq_{zz}$, приведены в таблице и на рис. 4.

С целью строгой структурной идентификации трех линий в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры соединения Li_2TiO_3 методом псевдопотенциала (FLAPW), где компоненты тензора ГЭП определены как вторые производные электростатического потенциала на ядрах лития. Расчеты выполнены с использованием пакета программ WIEN2k [24]. Как видно из таблицы, результаты расчетов хорошо согласуются с данными анализа экспериментальных спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$: значениями ν_{Qi} и величинами параметра асимметрии $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, где V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} — компоненты тензора ГЭП. Полученное согласие расчетных и экспериментальных компонент тензора ГЭП позволяет однозначно идентифицировать все линии в экспериментальных спектрах. Ионам лития в позиции Li1 соответствует наиболее интенсивная линия ЯМР с $\nu_Q \sim 27$ кГц, ионам лития в позициях Li2 — примерно в 2 раза менее интенсивная линия с максимальным значением квадрупольной частоты (~ 59 кГц), а ионам Li^+ в позициях Li3 — линия с мини-

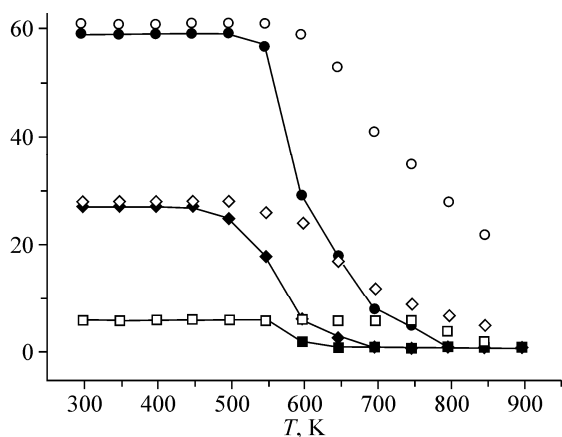


Рис. 4. Температурная зависимость величин квадрупольных частот для разных позиций лития в образцах Li_2TiO_3 : ● — Li2, ◆ — Li1, ■ — Li3. Открытые символы соответствуют образцу LT—LiTi

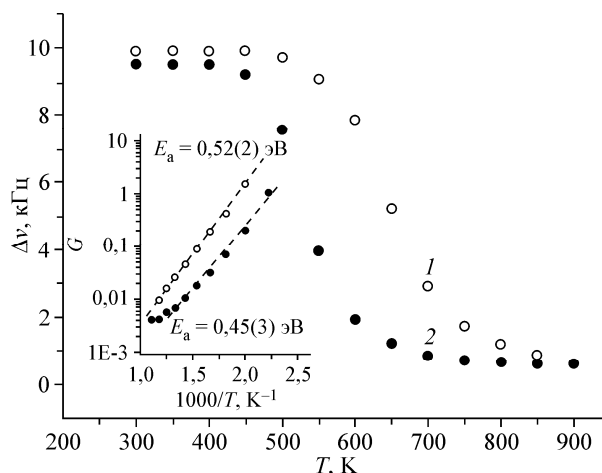


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии центрального перехода на половине высоты $\Delta\nu$ для исследуемых образцов Li_2TiO_3 : LT — Li_2TiO_3 (1) и НТ — Li_2TiO_3 (2). Вставка: $G = \tan[\pi/2(\Delta\nu(T)^2 - \Delta\nu_\infty^2) / \Delta\nu_R^2] / \Delta\nu(T)$

Значения параметров ГЭП: квадрупольной частоты (ν_Q , кГц), параметра асимметрии (η), компонент тензора ГЭП (V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} , $\cdot 10^{21}$ В/м²) рассчитанных методом FLAPW для трех позиций Li1, Li2 и Li3 в моноклинном титанате лития Li_2TiO_3 в сравнении с данными ^7Li ЯМР

Li_2TiO_3		Экспериментальные данные	Ab-initio расчет	Li_2TiO_3		Экспериментальные данные	Ab-initio расчет	Li_2TiO_3		Экспериментальные данные	Ab-initio расчет
Li1 (8f)	ν_Q	27±3	36,22	Li2 (4d)	ν_Q	59±6	59,2	Li3 (4e)	ν_Q	6±1	5,77
	η	0,13±0,05	0,06024		η	0,33±0,0	0,3333		η	0,7±0,3	0,1933
	V_{zz}		0,747		V_{zz}		-0,1221		V_{zz}		-0,0119
	V_{xx}		-0,0411		V_{xx}		0,0814		V_{xx}		0,0071
	V_{yy}		-0,0366		V_{yy}		0,0407		V_{yy}		0,0048

ширины линии на половине высоты $\Delta\nu(T)$ с температурой будет определяться характерной энергией активации E_a , связанной с диффузией ионов лития:

$$\Delta\nu(T) = \sqrt{\Delta\nu_R^2 \frac{2}{\pi} \arctan[\sigma \Delta\nu(T) \tau_{\text{hop}}] + \Delta\nu_\infty^2}, \tag{1}$$

где σ — подгоночный параметр, взятый равным 1; $\Delta\nu_R$ и $\Delta\nu_\infty$ — значение ширины линии для "жесткой решетки" и остаточная ширина, связанная с взаимодействиями, не усредняемыми диффузией лития соответственно; значения τ_{hop} определяются законом Аррениуса:

$$\tau_{\text{hop}} = \tau_0 \exp(E_a / k_B T), \tag{2}$$

где E_a — энергия активации; k_B — константа Больцмана; τ_0 определяется характерными частотами локальных скачков иона на высоких температурах. Экспериментальные данные для $\Delta\nu(T)$ на вставке к рис. 5 представлены как: $\tan[\pi/2(\Delta\nu(T)^2 - \Delta\nu_\infty^2) / \Delta\nu_R^2] / \Delta\nu(T)$ vs $1000/T$. Для исследуемых образцов LT—LiTi и НТ—LiTi полученные значения энергий активации соответственно: $E_a^1 \sim 0,52(2)$ и $E_a^2 \sim 0,45(3)$ эВ.

Результаты анализа спектров ЯМР ^6Li (MAS). Спектры ЯМР ^6Li для низко- и высокотемпературных фаз Li_2TiO_3 представлены на рис. 6. Оба спектра представляют суперпозицию двух линий A и B с отношением интенсивностей $I_B/I_A = 0,37 \pm 0,02$ (НТ—LiTi), $I_B/I_A = 0,40 \pm 0,02$ (LT—LiTi) и значениями изотропного химического сдвига $\delta_A = -0,80$ и $\delta_B = -0,20$ м.д., указы-

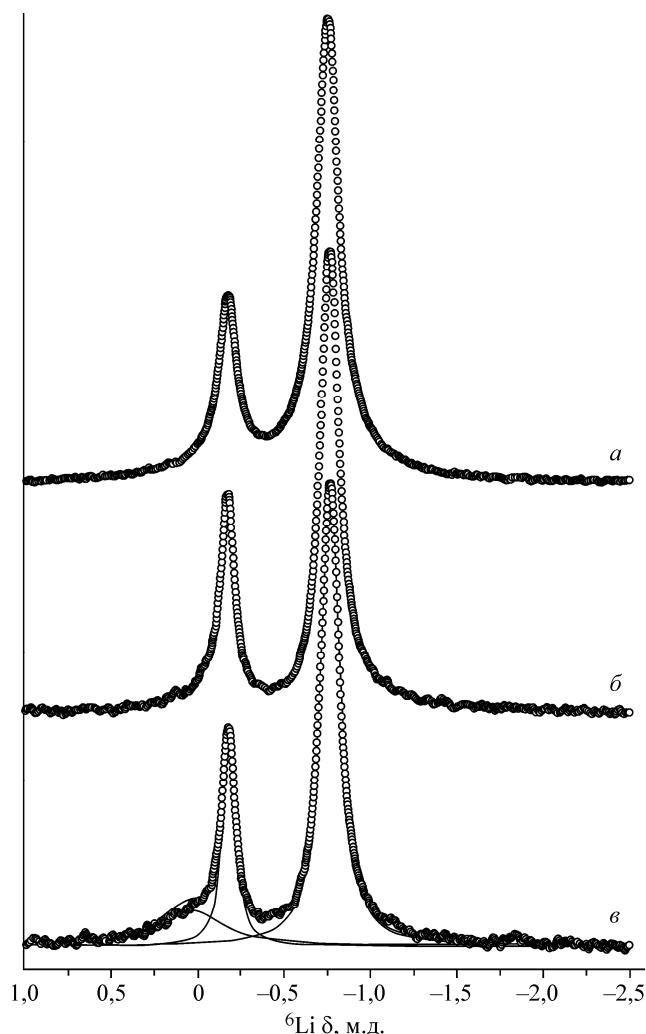


Рис. 6. Спектры ЯМР MAS ${}^6\text{Li}$ для образцов LT-LiTi (а), HT-LiTi (б) и образца HT-LiTi (в), выдержанного на воздухе больше двух месяцев в поле 11,747 Тл с частотой вращения 20 кГц при $T = 300$ К. На спектре (в) показаны все три линии, суперпозиция которых дает результирующий спектр, включая линию от Li_2CO_3 с химическим сдвигом $\sim 0,24$ м.д

вающие на два различных окружения ионов лития в кристаллической решетке. Отношение интенсивностей линий на спектрах позволяет сделать отнесение линий к определенным позициям лития в моноклинной структуре Li_2TiO_3 , аналогично [21]: наиболее интенсивную линию с $\delta_A = -0,80$ м.д. следует отнести к Li^+ в позициях Li1 и Li2, а линию с малой интенсивностью и $\delta_B = -0,20$ м.д. — к ионам Li^+ в позициях Li3. По форме спектры очень близки к приведенным ранее в публикации [21], где авторы, однако, выделяют еще одну слабоинтенсивную линию при $\delta = +0,24$ м.д. и относят ее к Li^+ в тетраэдрических позициях. Последние являются следствием некоторого отклонения состава от стехиометрического и возникновения литиевых вакансий. Однако на приведенных на рис. 6, а, б спектрах ЯМР ${}^6\text{Li}$ сложно выделить дополнительную линию, помимо двух основных сигналов, отнесенных

в соответствии с кристаллической структурой моноклинного титаната лития. Можно предположить, что линия со сдвигом $\delta = +0,24$ м.д. на спектре, приведенном в работе [21], относится к карбонату лития Li_2CO_3 . Известно, что карбонат лития всегда образуется в мелкодисперсных порошках металлатов лития при их длительном контакте с воздухом.

Для проверки этого предположения записан спектр ЯМР MAS ${}^6\text{Li}$ на образце $\text{HT-Li}_2\text{TiO}_3$, который хранился на воздухе больше двух месяцев (см. рис. 6, в). В результате нами в спектре действительно обнаружена дополнительная линия, которая по форме, сдвигу и относительной интенсивности очень близка к наблюдаемой в [21], однако ее следует относить не к ионам лития в тетраэдрической позиции, а к примесной фазе карбоната лития.

Определенные из спектров ${}^6\text{Li}$ MAS интегральные интенсивности линий А и В немного отклоняются от значений, соответствующих стехиометрическому составу Li_2TiO_3 : $I_B/I_A = 1/3 = 0,33$. Можно предположить, что это отклонение связано с частичным подмешиванием позиций Li и Ti в слоях Li1-Li2 и Li3-Ti₂O₆. Такое допущение в качестве начальной модели при уточнении методом Ритвельда данных порошковой рентгеновской дифракции образца LT-LiTi апробировано в работе [19] и позволило получить приемлемые значения R-факторов. Отметим, что с увеличением температуры синтеза Li_2TiO_3 , т.е. при переходе от образца LT-LiTi к образцу HT-LiTi , соотношение I_B/I_A уменьшается, приближаясь к стехиометрическому. Высказанное предположение позволяет объяснить динамические особенности поведения ионов лития в исследуемых двух фазах титаната лития. Как было указано выше, для образца LT-LiTi в сравнении с HT-LiTi полученное значение энергии активации подвижности ионов лития больше, линия центрального перехода в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ начинает сужаться при более высо-

ких температурах, аналогичным образом изменяются и компоненты тензора ГЭП для всех линий в спектрах ЯМР двух фаз. На этом основании следует заключить, что частичное смешение заселенности позиций Li и Ti блокирует диффузию ионов лития по регулярным структурным позициям. Подтверждением высказанного предположения могли бы служить данные электронной микроскопии высокого разрешения, однако предварительные эксперименты показали неустойчивость фаз Li_2TiO_3 под воздействием высокоэнергетического пучка электронов.

ВЫВОДЫ

Анализ спектров ЯМР ^7Li образцов моноклинного титаната лития в сопоставлении с результатами квантово-химических расчетов градиента электрического поля на атомах лития позволил сделать однозначное отнесение трех наблюдаемых резонансных линий к определенным позициям лития в кристаллической структуре Li_2TiO_3 : ионам лития в позиции Li1 соответствует сигнал с квадрупольной частотой $\nu_Q \sim 27$ кГц; ионам лития в позиции Li2 — линия с $\nu_Q \sim 59$ кГц, ионам Li^+ в позициях Li3 — линия с $\nu_Q \sim 6$ кГц.

Сравнительный анализ подвижности ионов лития в интервале температур 300—900 К в образцах Li_2TiO_3 , полученных при температурах синтеза 920 К и 1300 К, показал, что уменьшение ширины линии ЯМР ^7Li и квадрупольных частот за счет термически активированных перескоков ионов лития в низкотемпературном образце титаната лития (LT—LiTi) наблюдается при более высоких температурах по сравнению с высокотемпературной фазой Li_2TiO_3 (HT—LiTi); соответствующие энергии активации подвижности Li^+ имеют значения $E_a^1 \sim 0,52(2)$ и $E_a^2 \sim 0,45(3)$ эВ.

Спектры ЯМР ^6Li (MAS) представляют суперпозицию двух линий с различными значениями изотропного химического сдвига и соотношениями интенсивностей, зависящими от температуры синтеза титаната лития. Линия с $\delta_A = -0,80$ м.д. отнесена к ионам Li^+ в слое расположения позиций Li1 и Li2, а линия с меньшей интенсивностью и $\delta_B = -0,20$ м.д. — к ионам Li^+ в позициях Li3 в слое LiTi_2O_6 . Установлено, что линия с химическим сдвигом $\delta = +0,24$ м.д., обнаруженная в работе [21], относится не к тетраэдрически окруженным ионам лития в структуре Li_2TiO_3 , как полагали авторы, а к примесной фазе карбоната лития, образующегося при хранении порошков Li_2TiO_3 на воздухе.

Обнаружено, что соотношение интегральных интенсивностей линий в спектрах ЯМР ^6Li (MAS) превышает на ~10 % стехиометрическое значение, отклонение от которого уменьшается с увеличением температуры синтеза образцов Li_2TiO_3 . На этом основании высказано предположение о частичном подмешивании позиций Li и Ti в слоях лития и титана, что позволяет объяснить более высокие температуры и энергии активации перехода ионов лития в подвижное состояние для низкотемпературной фазы Li_2TiO_3 по сравнению с высокотемпературным аналогом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00377) междисциплинарного проекта УрО РАН №12-М-23-2061 и научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН №13-3-НП-658. Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. А.Л. Бузлукову и к.ф.-м.н. А.П. Герашенко за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohapatra M., Naik Y.P., Natarajan V. et al. // *Physica B*. – 2011. – **406**. – P 1977.
2. Fehr Th., Schmidbauer E. // *Solid State Ion*. – 2007. – **178**. – P. 35.
3. Zhang L., Wang X., Noguchi H. et al. // *Electrochim. Acta*. – 2004. – **49**. – P. 3305.
4. Johnson C., Kim J.-S., Kropf A.J., Kahaian A.J., J. et al. // *J. Power Sources*. – 2003. – **119-121**. – P. 139.
5. Chauvaut V., Cassir M. // *J. Power Sources*. – 1999. – **474**. – P. 9.
6. Avila R.E., Peña L.A., Jiménez J.C. // *J. Nuclear Mater.* – 2010. – **405**. – P. 244.
7. Roux N., Tanaka S., Johnson C., Verrall R. // *Fusion Eng. Des.* – 1998. – **41**. – P. 31.
8. Van Der Laan J. G., Kawamura H., Roux N., Yamaki D. // *J. Nucl. Mater.* – 2000. – **283-287**. – P. 99
9. Dorrian J., Newnham R. // *Mater. Res. Bul.* – 1969. – **4**. – P. 179.

10. *Izquierdo G., West A.* // *Mater. Res. Bul.* – 1980. – **15**. – P. 1655.
11. *Mikkelsen J.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1980. – **63**. – P. 331.
12. *Шеин И.Р., Денисова Т.А., Бакланова Я.В., Ивановский А.Л.* // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 6. – С. 1081.
13. *Hosogi Y., Kato H., Kudo A.* // *J. Mater. Chem.* – 2008. – **18**, N 6. – P. 647.
14. *Денисова Т.А.* // *Алтернативная энергетика и экология.* – 2007. – **3**. – С. 78 .
15. *Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* – 2006. – **51**, № 5. – С. 757.
16. *Lang, G.V.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1966. – **348**. – P. 246.
17. *Trömel, Von M., Hauck J.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1970. – **373**. – P. 8.
18. *Kataoka K., Takahashi, Y., Kijima N. et al.* // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – **44**. – P. 168.
19. *Tarakina N.V., Neder R.B., Denisova T.A. et al.* // *Dalton Transact.* – 2010. – **39**. – P. 8168.
20. *Tarakina N.V., Denisova T.A., Baklanova Y.V. et al.* // *Adv. Sci. Technol.* – 2010. – **63**. – P. 352.
21. *Vijayakumar M., Kerisit S., Yang Z. et al.* // *J. Phys. Chem C.* – 2009. – **113**. – P. 20108.
22. *Ruprecht B., Wilkening M., Uecker R., Heitjans P.* // *Phys.Chem.Chem. Phys.* – 2012. – **14**. – P. 11974.
23. *Creel R.B., Segel S.L., Schoenberger R.J., Barnes R.G., Torgeson D.R.* // *J. Chem. Phys.* – 1974. – **60**. – P. 2310.
24. *Blaha P., Swaraz K., Luitz V.* Computer Code WIEN2k, Vienna University of Technology.
25. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: Иностран. лит., 1963.