

Оптическое поглощение и ядерный магнитный резонанс в литий-титановой шпинели, легированной хромом

© Д.Г. Келлерман, Н.А. Мухина*, Н.А. Журавлев, М.С. Валова**, В.С. Горшков*

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

* ООО „Элионт“,

Екатеринбург, Россия

** Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kellerman@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2009 г.)

Исследованы спектры оптического поглощения и ядерного магнитного резонанса для твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.04$). Установлено, что при повышении температуры в шпинели состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ происходит переход ионов лития с тетра- на октапозиции. Добавление хрома в шпинель способствует увеличению доли тетраэдрически координированного лития и затрудняет диффузию.

1. Введение

Кубическая шпинель состава LiTiO_4 является сверхпроводником с критической температурой 11 К [1]. Именно этим обстоятельством был обусловлен первоначальный интерес также и к соединениям ряда твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$). Установлено, что сверхпроводящие свойства литий-титановых шпинелей при больших содержаниях лития не сохраняются. Однако именно эти составы оказались перспективными с точки зрения использования их в качестве отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. В первую очередь это относится к крайнему члену ряда $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.33$) [2,3]. Одна формульная единица этого вещества способна принять три иона лития. Это обуславливает высокую удельную емкость материала. Кроме того, для $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ характерна уникальная обратимость процессов интеркаляции и деинтеркаляции, ничтожно малые объемные изменения в процессе заряд–разряд, постоянство потенциала в процессе разряда. Совокупность этих свойств позволяет рассматривать литий-титановую шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как уникальный анодный материал для литиевых источников тока. Низкая электронная проводимость материала и, как следствие, малый рабочий ток и низкая степень извлечения емкости — это основное препятствие для использования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в производстве источников тока.

Одним из способов повышения электронной проводимости литий-титановой шпинели является гетеровалентное замещение, которое позволяет увеличить концентрацию носителей заряда в системе [4–6]. В качестве легирующего элемента в ряде работ рассматривается хром [7], который в устойчивой степени окисления +3 имеет электронную конфигурацию $3d^3$. При этом важно то, что в системе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – LiTiCrO_4 существует непрерывный ряд твердых растворов [8]. Структура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относится к типу кубической шпинели AB_2O_4 . Тетраэдрические позиции типа А полностью заняты атомами

лития, а октаэдрические позиции В заняты как атомами титана (степень заполнения 5/6), так и атомами лития (степень заполнения 1/6), распределенными статистически ($\text{Li}_{8a}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]_{16d}\text{O}_4$) [9,10]. Второй крайний член ряда твердых растворов LiTiCrO_4 также имеет шпинельную структуру с классическим распределением атомов по позициям $\text{Li}_A(\text{TiCr})_B\text{O}_4$ [11].

Известно, что электрохимический процесс с участием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ протекает с перераспределением ионов лития между тетра- и октапозициями [12]. Этот факт обуславливает актуальность информации о возможности такого явления при изменении состава твердого раствора или температуры. Можно выделить следующие установленные факты. В ходе электрохимического процесса происходит заполнение октаэдрических позиций 16с с одновременным освобождением тетраэдрических позиций 8а [13]. Кроме того, имеется ряд данных, указывающих на то, что процесс интеркаляции лития в структуру шпинели осуществляется в условиях равновесия двух фаз, которые различаются соотношением тетра- и октапозиций, занятых ионами лития [3,14]. Предполагается, что именно с этим обстоятельством связано постоянство потенциала в широком интервале концентраций лития.

В настоящей работе была поставлена задача — на основании изучения оптических и магнитных характеристик шпинельных твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ определить, как влияют добавки хрома на распределение элементов по структурным позициям.

2. Образцы и экспериментальные методики

Синтез твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.04$) производился твердофазным способом. В качестве исходных реактивов были взяты карбонат

лития Li_2CO_3 , диоксид титана в рутильной модификации TiO_2 и полуторный оксид хрома Cr_2O_3 . Все исходные реактивы имели квалификацию осч. Отжиг проводился в течение 48 h при температуре 800–850°C. По данным рентгенофазового анализа были получены однофазные образцы со структурой шпинели, $Fd-3m$. Параметры кубической решетки составляют 8.3580(3), 8.3580(3), 8.3522(4) и 8.3473(2) Å для $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$ соответственно.

Спектры ЯМР ^7Li записаны с помощью спектрометра широких линий TESLA BS 567 A в температурном интервале 295–500 K при частоте $f = 35$ MHz.

Оптические спектры получены с помощью спектрофотометра UV-2401 PC фирмы „Shimadzu“ в диапазоне волн 190–960 nm.

Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея в температурном интервале 77–300 K в полях до 10 kOe.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптические спектры твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$. Представленные на рис. 1 спектры оптического поглощения шпинельных твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ типичны для широкозонных полупроводников, где возбуждение электронов происходит из валентной зоны в пустую зону проводимости. Спектр чистой литий-титановой шпинели характеризуется сильным поглощением УФ-излучения в области 3.5–7 eV (200–400 nm). Край фундаментального поглощения фиксируется при ~ 400 nm, что соответствует ширине запрещенной зоны 3.1 eV. Эта величина заметно превышает полученные при теоретических рас-

Положение полос в спектрах оптического поглощения $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$

x	Положение полос, nm				
	A	B	C	D	F
0	220	299	385	–	–
0.01	221	300	357	481	612
0.02	221	298	353	484	615
0.04	222	300	341	484	615

четах 2.0 [15] и 2.3 eV [16], но совпадает с экспериментальными данными, приведенными, в частности, в [17]. Аналогичное поглощение при 380 nm, также обусловленное процессом переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, существует и в спектрах диоксида титана [18,19]. Однако по сравнению с диоксидом титана зарядовый перенос из валентной зоны в зону проводимости у литий-титановой шпинели имеет более сложный характер. В спектре $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ему соответствуют три полосы поглощения A, B и C с центрами при 5.6 eV (220 nm), 4.2 eV (299 nm) и 3.2 eV (385 nm). Наличие полос A и B связано с тем, что кристаллическое поле, создаваемое октаэдрическим кислородным окружением, расщепляет 3d-состояния титана (терм 2D) на низкоэнергетический T_{2g} и высокоэнергетический 2E_g термы. По данным зонных расчетов, проведенных в [15], расщепление составляет ~ 1.2 eV. Такая же интерпретация спектра оптического поглощения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ предложена и авторами [20]. Природа же низкоэнергетического плеча C ни в указанной, ни в последующих работах не обсуждается, несмотря на то, что в оптических спектрах оно практически всегда обнаруживается [20–22]. Наиболее разумно связать его присутствие с расщеплением t_{2g} -зоны из-за тетрагонального искажения кислородных октаэдров, о котором свидетельствуют расчеты электронной структуры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [15,23]. Интенсивность полосы C закономерно возрастает при добавлении хрома и увеличении его концентрации (см. таблицу). Кроме того, расстояние между центрами полос B и C при этом сокращается и составляет 86, 57, 55 и 41 nm для $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$ соответственно, что свидетельствует о симметризации кислородного окружения ионов титана при образовании твердых растворов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{LiTiCrO}_4$. Причина этого явления — сокращение в твердых растворах доли лития, занимающего октаэдрические позиции. Это связано с тем, что крайний член ряда, шпинель $\text{Li}_A(\text{TiCr})_B\text{O}_4$, характеризуется классическим распределением элементов, и литий находится исключительно на тетраэдрических позициях. По мере увеличения содержания хрома происходит сближение величин ионных радиусов элементов на соседних октапозициях ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0.61$ Å, $r_{\text{Cr}^{3+}}=0.62$ Å, $r_{\text{Li}^{+}}=0.76$ Å [24]), и степень искажения кислородных октаэдров уменьшается.

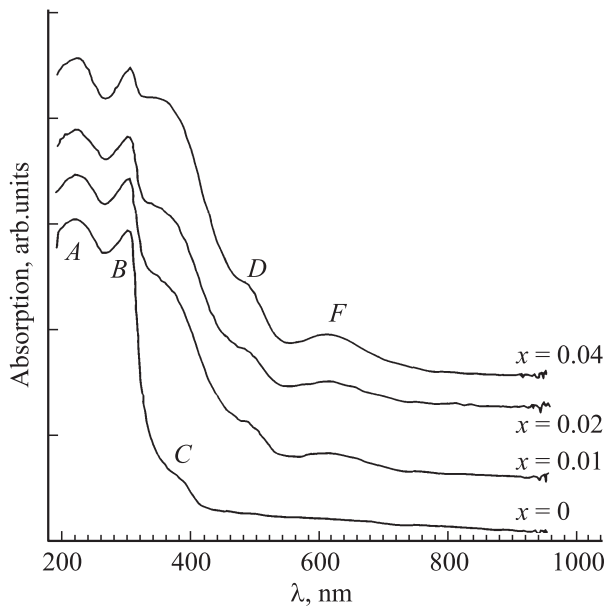


Рис. 1. Спектры оптического поглощения для $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$.

В оптических спектрах, полученных для твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_3\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$, появляются дополнительные полосы, отсутствующие в спектре чистой литий-титановой шпинели. Как известно, свободному иону трехвалентного хрома с электронной конфигурацией d^3 соответствует терм ${}^4F_{3/2}$. Октаэдрическое поле расщепляет его на основное ${}^4A_{2g}$ и возбужденные состояния ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ [25]. Поэтому наблюдаемая в видимой части спектра в интервале от 500 до 700 nm широкая полоса (F) может быть отнесена к переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Как следует из расчетов, проведенных авторами [16], вблизи дна зоны проводимости располагаются донорные уровни, связанные с присутствием в шпинели ионов трехвалентного хрома. Перенос электронов с этих уровней в зону проводимости, происходящий по действием света, вызывает появление в оптических спектрах твердых растворов полосы поглощения (D) при длине волны ~ 480 nm, которая становится более выраженной при увеличении содержания хрома. Появление внутрищелевых состояний приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны, которое можно оценить по уменьшению окна прозрачности.

3.2. Ядерный магнитный резонанс ${}^7\text{Li}$ в твердых растворах $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_3\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$. Спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$, полученный для шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в настоящей работе, представляет собой одиночную симметричную линию, которая является суперпозицией двух компонент — узкой и широкой, каждая из которых может быть аппроксимирована гауссианом (рис. 2). Естественно связать это с тем фактом, что ядра лития занимают в структуре рассматриваемой шпинели две неэквивалентные позиции $8a$ и $16d$. Наличие двух компонент в спектре литий-титановой шпинели описано и в работах [26,27]. Эта работы были выполнены с использованием ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, что позволило обнаружить существование незначительного сдвига между компонентами.

Полученное при разложении суммарного спектра соотношение интегральных интенсивностей компонент I_1/I_2 , где I_1 относится к узкой, а I_2 — к широкой линии, составляет при комнатной температуре ~ 0.4 . На основании этого можно предположить, что узкая линия создается ядрами лития, находящимися на октаэдрических позициях, а широкая обусловлена тетраэдрически-координированными ядрами, поскольку последних в шпинельной структуре $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в 3 раза больше, чем первых. Такое же отнесение линий предложено и в [28]. Следует заметить, что существует и другая точка зрения: авторы [26,29] полагают, что широкая линия связана с ядрами лития, находящимися на октаэдрических позициях. Действительно, в структуре шпинели расстояния между октаэдрическими позициями существенно меньше, чем между тетраэдрическими ($r_{\text{octa-octa}} \approx 2.96$ Å, $r_{\text{tetra-tetra}} \approx 3.62$ Å). Однако необходимо учитывать то, что литием заняты лишь 1/6 октапо-

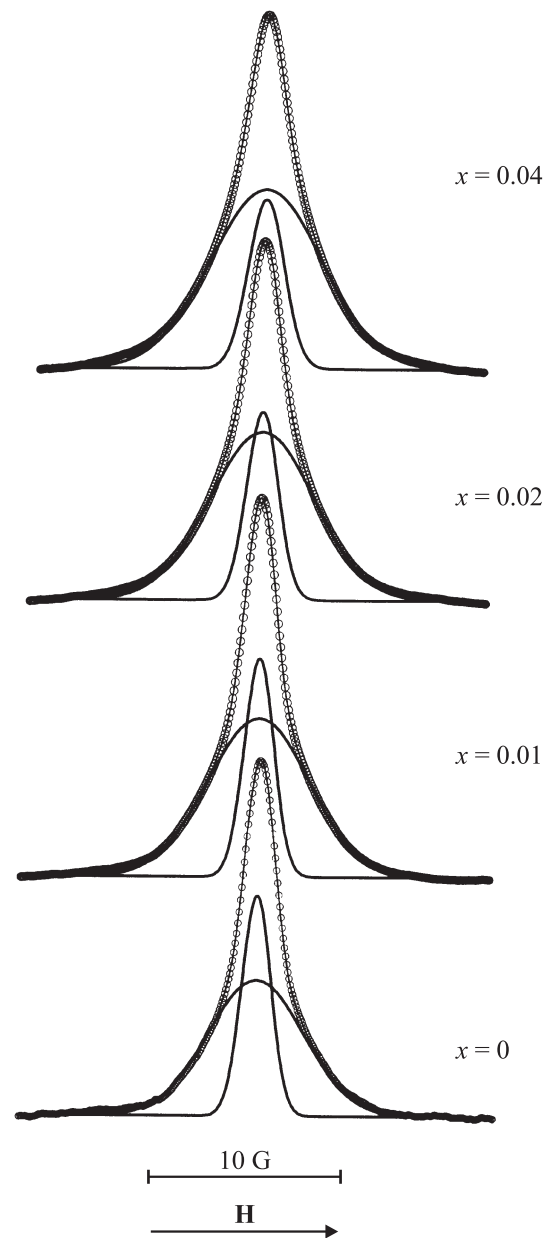


Рис. 2. Разложение спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ для $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_3\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$. $T = 293$ K, $f = 35$ MHz.

зиций и все без исключения тетрапозиции. В силу этого вероятность присутствия лития на соседних октапозициях ничтожно мала. Предложенное отнесение линий подтверждается и тем обстоятельством, что образование твердых растворов $\text{Li}_{8a}[\text{Li}_{0.33-x/3}\text{Ti}_{1.67-2x/3}\text{Cr}_x]_{16d}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$), которое сопровождается закономерным уменьшением доли лития на октапозициях, вызывает такое же закономерное уменьшение относительной интенсивности узкой линии (рис. 2). Видно, что по мере увеличения содержания хрома относительный вклад широкой компоненты, обусловленной тетраэдрически-координированным литием, возрастает. Соотношения интегральных интенсивностей двух

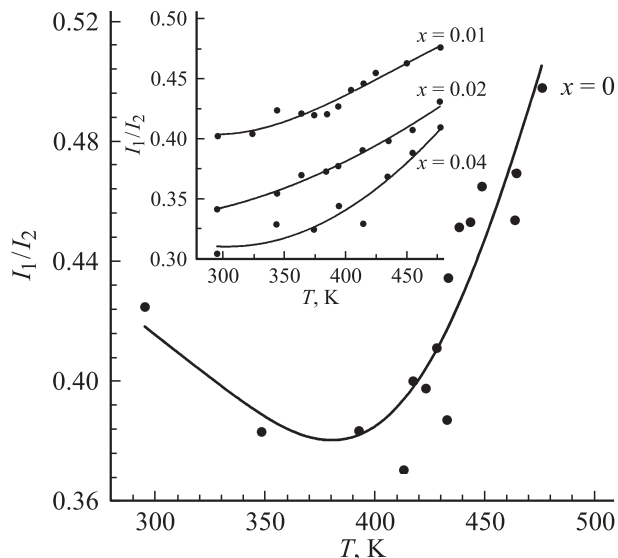


Рис. 3. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. На вставке — температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$.

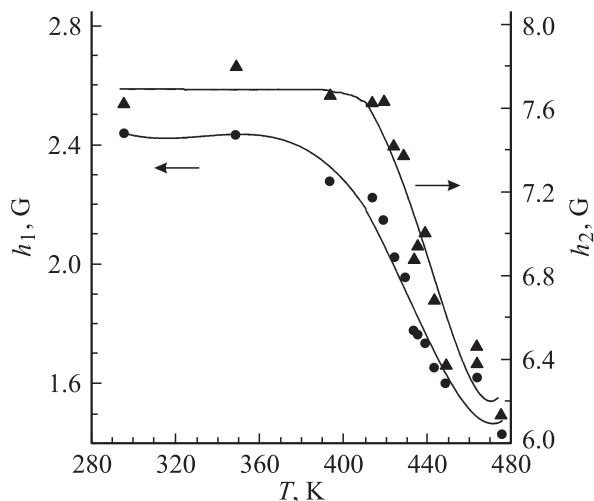


Рис. 4. Температурная зависимость ширин компонент спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

компонент спектра при комнатной температуре I_1/I_2 равны 0.42, 0.40, 0.34 и 0.31 для хрома $x = 0, 0.01, 0.02$ и 0.04 соответственно. Следует, однако, отметить, что уменьшение заселенности октаэдрических позиций ионами лития слишком значительно, чтобы быть вызванным исключительно замещением лития хромом на этих позициях. На основании этого можно сделать вывод о том, что введение в литий-титановую шпинель хрома способствует более „правильному“ распределению ионов щелочного металла, характерному для шпинели LiTiCrO_4 .

Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что при повышении температуры ($T > 400$ К) относительная интенсивность „узкой“ линии в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ резко увеличивается, т.е. происходит перераспределение ионов лития с тетра- на октапозиции. При этой же температуре наблюдается и сужение обеих компонент спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ (рис. 4). Синхронное сужение обеих компонент спектра является свидетельством увеличения подвижности ионов лития, а также того, что все ионы лития, независимо от занимаемой ими структурной позиции, в равной мере могут принимать участие в диффузионном движении. Каким образом происходит это движение? Расчеты, проведенные авторами [30], показали, что наименьшими энергетическими затратами сопровождается переход с тетрапозиций $8a$ на незанятые октаэдрические позиции $16c$. Приведенные на рис. 3–5 зависимости дают основания полагать, что такой процесс действительно является преобладающим и усиливается с повышением температуры. Об активируемом температурой переходе ионов лития с тетра- на октапозиции свидетельствует также теоретический анализ термических изменений ИК-спектров $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [31].

Как видно из рис. 4, ниже 400 К ширина обеих резонансных линий в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ практически не зависит от температуры. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо движений ионов лития с частотами выше 10^4 Hz в этом температурном интервале („жесткая решетка“). При повышении температуры локальные магнитные поля, создаваемые ядрами лития, усредняются вследствие возрастающей частоты перескоков, что приводит к наблюдаемому сужению линий. Энергия активации движения ядер лития в соответствии с хорошо известным полуэмпирическим соотношением $E_a(\text{eV}) = 1.617 \cdot 10^{-3} T_c$ (К) [32], где T_c — температура, соответствующая диффузионному сужению линии, составляет приблизительно 0.68 eV. Энергия активации, вычисленная таким образом, близка к определенной методом импедансной спектроскопии [33].

В твердых растворах $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ ширина линий увеличивается с ростом концентрации хрома (рис. 5). Это дополнительное уширение вызвано магнитными электронно-ядерными диполь-дипольными взаимодействиями. Очевидно, чем выше концентрация парамагнитных ионов в системе, тем сильнее эффект. В титан-литиевой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ парамагнитных центров нет, поскольку весь титан находится в состоянии Ti^{4+} . Парамагнетизм твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ обусловлен неспаренными электронами, локализованными на ионах хрома ($\text{Cr}^{3+}, 3d^3$). Как показали проведенные измерения, магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ адекватно описывается законом Кюри ($\chi = A_0 + C/T$, где A_0 — температурно-независимый вклад, C — константа Кюри, $C_{x=0.01} = 0.069 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{x=0.02} = 0.090 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{x=0.04} = 0.192 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$).

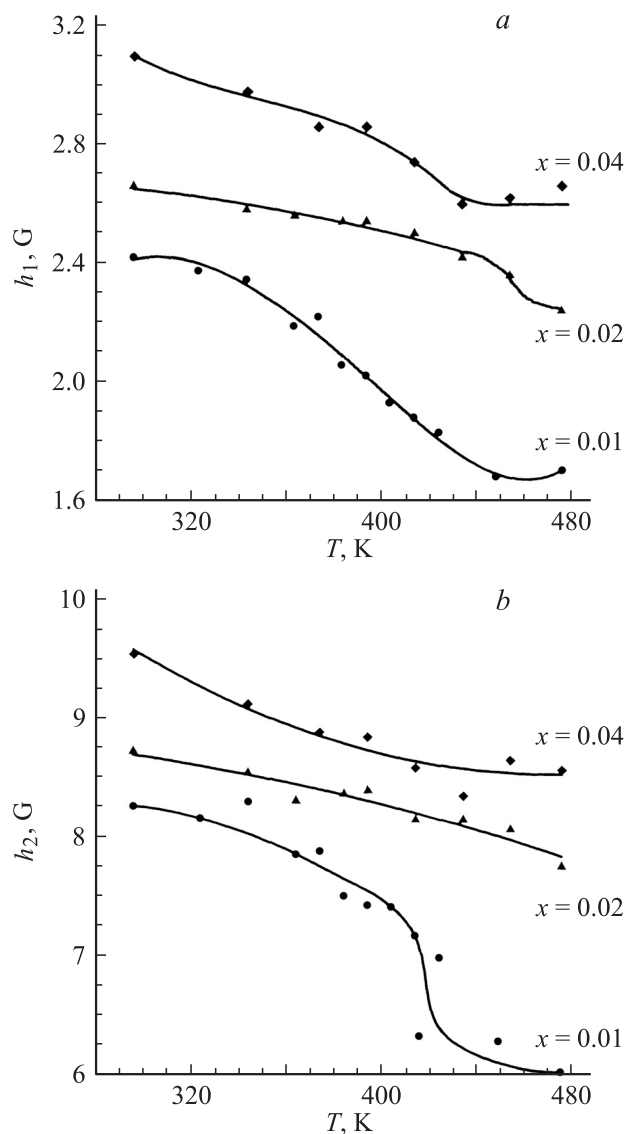


Рис. 5. Температурная зависимость ширины узкой (а) и широкой (б) компонент спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$.

При повышении температуры ширины линий ЯМР закономерно уменьшаются (рис. 5), что обусловлено температурной зависимостью магнитной восприимчивости и симбатными изменениями локальных магнитных полей на ядрах ${}^7\text{Li}$.

Следует отметить, что для твердых растворов изменение как ширины линий ЯМР, так и их соотношения по мере увеличения концентрации хрома приобретает все более сглаженный характер (рис. 3, вставка; рис. 5). Диффузионное сужение в явном виде обнаруживается только на зависимости $h_2(T)$ для состава с $x = 0.01$. Можно предположить, что присутствие ионов Cr^{3+} на октаэдрических позициях ограничивает подвижность ионов лития. Аргументом в пользу такого предположения служат результаты исследования ионной проводимости литий-титановой шпинели, легированной

хромом [34], которые свидетельствуют о том, что энергия активации проводимости увеличивается с ростом концентрации хрома.

4. Заключение

На основании исследования спектров оптического поглощения и ядерного магнитного резонанса для твердых растворов $\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_{3x}\text{Ti}_{5-2x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) получены данные об особенностях распределения катионов по кристаллографическим позициям структуры кубической шпинели. Показано, что при повышении температуры в шпинели состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ происходит переход ионов лития с тетра- на октапозиции. Добавление хрома в шпинель способствует увеличению доли тетраэдрически-координированного лития и затрудняет диффузию.

Список литературы

- [1] M.R. Harrison, P.P. Edwards, J.B. Goodenough. *Phil. Mag.* B **52**, 679 (1985).
- [2] D.W. Murphy, R.J. Cava, S. Zahurak, A. Santoro. *Solid State Ionics* **9**, 10, 413 (1983).
- [3] K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering. *J. Power Sources* **26**, 3–4, 397 (1989).
- [4] M.A. Arillo, M.L. López, C. Pico, M.L. Veiga, A. Villanueva. *Solid State Ionics* **161**, 2, 49 (2003).
- [5] M.A. Arillo, G.Guello, M.L. López, P. Martin, C. Pico, M.L. Veiga. *Solid State Sci.* **7**, 1, 25 (2005).
- [6] A.D. Robertson, H. Tukamoto, J.T.S. Irvine. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 11, 3958 (1999).
- [7] Y.-K. Suna, D.-J. Jing, Y.S. Lee, K.S. Nahm. *J. Power Sources* **125**, 242 (2004).
- [8] K. Mukai, K. Ariyoshi, T. Ohzuku. *J. Power Sources* **146**, 1–2, 213 (2005).
- [9] G. Blasse. *Philips Res. Repts. Suppl.* **3**, 121 (1964).
- [10] M. Dalton, I. Gameson, A.R. Armstrong, P.P. Edwards. *Physica C* **221**, 149 (1994).
- [11] M.A. Arillo, M.L. Lopez, M.T. Fernandez, M.L. Veiga, C. Pico. *J. Solid State Chem.* **125**, 211 (1996).
- [12] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 5, 1431 (1995).
- [13] T. Ohzuku, A. Ueda. *Solid State Ionics* **69**, 3–4, 201 (1994).
- [14] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3, 857 (1999).
- [15] C.Y. Ouyang, Z.Y. Zhong, M.S. Lei. *Electrochem. Comm.* **9**, 1107 (2007).
- [16] D. Liu, C. Ouyang, J. Shu, J. Jiang, Z. Wang, L. Chen. *Phys. Status Solidi B* **243**, 8, 1835 (2006).
- [17] T. Kostlánová, J. Dědeček, P. Krtíl. *Electrochimica Acta* **52**, 1847 (2007).
- [18] J.J. Criado, B. Macias, V. Rives. *React. Kinet. Catal. Lett.* **27**, 2, 313 (1985).
- [19] E. Bogarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, M. Visca. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2996 (1982).
- [20] M.R. Harrison, P.P. Edwards, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **54**, 426 (1984).

- [21] G. Vitiņš, G. Kizāne, A. Lūsis, J. Tīliks. *J. Solid State Electrochem.* **6**, 311 (2002).
- [22] M.W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, R.N. Basu. *J. Alloys Comp.* **468**, 1–2, 258 (2009).
- [23] P.-E. Lippens, M. Womes, P. Kubiak, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade. *Solid State Sci.* **6**, 2, 161 (2004).
- [24] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* **26**, 1046 (1970).
- [25] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* Мир, М. (1987). Т. 2. 443 с.
- [26] M. Dalton, D.P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam, P. Edwards. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 8859 (1994).
- [27] C. Chazel. *Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion.* Docteur these (2006) N3133.
- [28] J.P. Karha, D.P. Tunstall, J.T.S. Irvine. *J. Solid State Chem.* **152**, 397 (2000).
- [29] M. Wagemaker, E.R.H. van Eck, A.P.M. Kentgens, F.M. Mulder. *J. Phys. Chem.* **113**, 224 (2009).
- [30] M. Anicete-Santos, L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo. *Phys. Rev. B* **77**, 085 112 (2008).
- [31] C. Pecharromás, J.M. Anarilla. *Phys. Rev. B* **62**, 12 062 (2000).
- [32] J.S. Waugh, E.I. Fedin. *Phys. Solid State* **4**, 1633 (1963).
- [33] И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, Л.А. Переляева, Р.Ф. Самигуллина, С.А. Ковязина, М.В. Патракеев. *ФТТ* **45**, 11, 2079 (2003).
- [34] P. Martin, M.L. Lopez, C. Pico, M.L. Veiga. *Solid State Sci.* **9**, 521 (2007).