

锂离子电池电极材料固体核磁共振研究进展*

张忠如 杨 勇** 刘汉三

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 对于研究材料的结构变化和考察原子所处的化学环境, 固体核磁共振技术是一种有效的手段。通过 ^6Li 和 ^7Li 核磁共振谱的变化, 可以清楚地了解锂离子电池电极材料中 ^6Li 与邻近金属或碳原子的配位情况及在充放电过程中对应于锂离子嵌/脱过程中材料的结构变化, 对于研究电极材料的电化学性能有重要的意义。本文综述了固体NMR技术在研究锂离子电池电极材料的结构及嵌锂机理方面的一些进展。

关键词 锂离子电池 电极材料 固体NMR

中图分类号: O 646. 5; O 482. 5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X (2003) 01-0018-07

Progress in Solid-State NMR Studies of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries

Zhang Zhongru Yang Yong** Liu Hansan

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Solid-state NMR is the effective technique for the study of local structural changes and chemical environment around the atoms which monitor atomic environments by varying adjacent metal or carbon content. Based on the changes of the ^6Li , ^7Li NMR spectrum, the coordinating condition of lithium with the neighbor metal atoms and the structural changes of the materials during the charge/discharge cycle can be clearly identified. The developments in the micro-structural analysis of the electrode materials and mechanistic study of Li^+ intercalation into a various of materials by using solid NMR techniques were reviewed.

Key words lithium ion batteries; electrode materials; solid-state NMR

随着各种便携式电器的出现和普及, 人们对其能源提供者——二次电池的要求越来越高。在众多的二次电池中, 锂离子电池由于其高比能量和高电压的优点, 受到了人们的极大关注。目前, 锂离子电池所用的电极材料均为一些嵌入脱出式化合物, 正极材料主要有锂钴氧化物, 锂锰氧化物及锂镍氧化物, 负极材料主要是一些碳系材料^[1,2]。在电池的充放电过程中, 随着锂离子的嵌入和脱出, 电极材料的结构发生一些变化, 进而可能影响材料的嵌锂性能。研究这些材料的初始结构, 掺杂元素对材料结构的影响及其在充放电过程中的结构变化, 考察材料结

构与电化学性能的关系, 深入理解锂离子在材料中的嵌入脱出机理, 进而有的放矢地采取有效措施改进和提高电极材料性能有着重要意义。

在众多研究固体材料局部结构及无序性的物理谱学方法中, 固体NMR是近年发展起来的很有特色的一种研究技术。

一、固体核磁共振谱的一般原理

与一般的光谱方法如 X-ray, Raman, FTIR 等相比, 固体核磁共振技术在研究材料的局部结构和考察核周围的化学微环境方面有着无可比拟的优越

收稿: 2002 年 1 月, 收修改稿: 2002 年 4 月

* 国家杰出青年科学基金(29925310)资助课题

** 通讯联系人 e-mail: yyang@xmu.edu.cn

性。它主要通过固体核磁共振谱中的化学位移变化来考察原子核-原子核之间的相互作用及各原子的局部微环境。固体中引起化学位移的因素很多,对顺磁性固体材料来说,除了抗磁性物质引起的位移外,还存在着由顺磁性物质引起的各向同性位移。

引起各向同性位移的作用主要有两种。第一种是研究核与顺磁中心未成对电子之间的偶极作用,这种作用类似于核自旋之间的偶极偶极相互作用,它是一种直接的空间作用,产生的位移称为偶极位移,可表示为

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{\text{dip}} = B \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right] \frac{D}{T^2}, B = \frac{28g^2\beta^2}{9\theta}$$

对于给定的分子体系,在一定温度下, B, D, T 皆为常数,偶极位移仅与几何因子有关。液体分子中由于存在布朗运动, θ 值不断变化,磁偶极之间的相互作用平均效果为零,因此液体核磁共振的谱线可以很窄。但对于固体来说,晶格中的各原子位置是固定的,偶极位移在各个方向上是不同的,因此偶极位移的各向异性会导致顺磁物质的 NMR 谱变宽。第二种相互作用是顺磁物质中的未成对电子自旋通过化学键的 π 电子或 σ 电子的离域作用而传递到整个分子,因而在分子的各个位置上都有一定的自旋密度分布,从而影响了核的屏蔽。这是一种间接的作用,主要是通过化学键的作用来完成,它所产生的位移叫接触位移。接触位移通常可以表示为:

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{\text{con}} = A_i \frac{r_e}{r_N} \cdot \frac{g\beta S(S+1)}{3KT}$$

其中 $A_i = Q\rho_i$, Q 为与分子结构有关的系数,接触位移的大小与分子结构本身关系密切,即使在核自旋密度(ρ_i)很小的情况下,由于 Q 值很大,仍可能产生大的接触位移。

在核磁共振谱中,化学位移是最重要的参数之一。它是核外电子对外加磁场起了屏蔽作用的结果,核所处的化学环境不同,其化学位移也不同。通过核磁共振谱的化学位移变化,可以考察研究核所处的化学环境,得到丰富的分子结构信息,从而了解这些材料在实验过程中发生的微观结构变化。

近年来,固体核磁共振技术在锂离子电池电极材料的研究方面得到广泛的重视和应用。和 ^7Li ($I=2/3$) 核相比, ^6Li ($I=1$) 核具有小得多的四极矩耦合常数和较弱的同核偶极耦合,因此 ^6Li NMR 谱具有较高的分辨率。目前,在研究电极材料的固体核磁共振实验中,所使用的核磁共振仪器的频率大多在几十到上百兆赫兹。在实验方法方面,除了简单的单脉

冲模式外,为了消除体系中原子核与原子核之间的偶极相互作用,提高 NMR 谱的分辨率,魔角旋转(MAS)已经逐渐成为一种标准的方法。在通常情况下,样品旋转的频率为几千赫兹。在考察 ^7Li 核的核磁共振实验时,通常选择浓度为 1M 的 LiCl 溶液作为标准参考物。

二、固体 NMR 在正极材料研究中的应用

NMR 技术在微结构及微化学环境研究方面的优越性,使其在锂离子电池正极材料方面的应用日益广泛。表 1 是目前常用的几种正极材料大致的 ^7Li NMR 化学位移及 ^7Li 核在晶格中所处的位置,受合成条件、实验温度及仪器方法等因素的影响,不同的研究者的实验结果可能有些差别。

表 1 几种正极材料的 ^7Li NMR 化学位移及 ^7Li 所处晶格位置的比较

Table 1 Comparison of ^7Li NMR chemical shift and location of ^7Li in the vacancy sites of the lattice in some cathode materials

cathode materials	chemical shift/ppm	location of ^7Li ions in the vacancy sites
LiMn_2O_4	480—530	tetrahedral sites
LiCoO_2	~ 0	octahedral sites
LiNiO_2	~ 0	octahedral sites

1 锂锰尖晶石氧化物

Morgan 等较早对 LiMn_2O_4 和 LiMnO_3 进行 ^7Li 和 ^6Li MAS NMR 谱的研究^[3], 提出 MAS NMR 用于研究锂锰氧化物中锂所处环境的可能性。 LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 化合物的 ^7Li NMR 研究发现^[4], 对于那些三元组分尖晶石, 可以观察到一个大的化学位移, 据认为是由于 Knight 机理引起的, 而在那些四元组分尖晶石中, 则没有看到明显的化学位移。但由于谱图存在大量的旋转边带群且信噪比很差, 因此谱图的解析很困难, 无法稳定得到精确的位移信息。早期 Kanzake 等根据 Knight 机理解释了观察到的位移现象^[5], 但 Mustarelli 等做的关于 LiMn_2O_4 和 LiMnO_3 及其中间组分材料的 ^7Li NMR 实验则认为, 在这些化合物中, 产生大的化学位移的主要原因在于 Fermi 接触位移机理而不是 Knight 机理^[6]。最近 Gee 对锂锰氧化物的宽带 NMR 进行研究, 并根据超精细相互作用, 较好地解释了 ^7Li 的位移现象^[7]。而 Sugiyama 等在不同温度

下所做的一系列 ${}^7\text{Li}$ NMR 研究, 考察了立方到四方相转变温度和Neel 温度下 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子可能存在的磁序现象^[8]。

合成温度是影响材料结构的重要因素, 在不同温度下合成的材料, 其NMR 谱有着显著的差别。Lee 对不同温度下合成的尖晶石作了大量的 ${}^7\text{Li}$ 和 ${}^6\text{Li}$ NMR 研究^[9], 发现在高温(850 °C)条件下合成的材料具有较好的晶型结构, 所得到的NMR 谱只存在一个化学位移(~ 520 ppm), 并且该位移的线宽随NMR 实验温度变化较大。而在较低温度(550—650 °C)下合成的材料的 ${}^6\text{Li}$ MAS NMR 谱如图 1^[9]所示, 除了 520 ppm 的位移外, 还存在着多个化学位移(~ 550 ppm、 ~ 580 ppm、 ~ 630 ppm), 且峰宽随NMR 实验温度变化不大; 随着实验温度的提高, 这些附加峰会逐渐消失, 在较高的实验温度下(约 250 °C), 也只有一个 520 ppm 的主峰存在。不同温度合成的材料表现出的不同NMR 现象被认为是在低温合成下, 材料中的Mn 具有较高的氧化态, 即 Mn^{3+} 的含量较少, 而高氧化态的Mn(IV) 具有更多的电子缺陷。

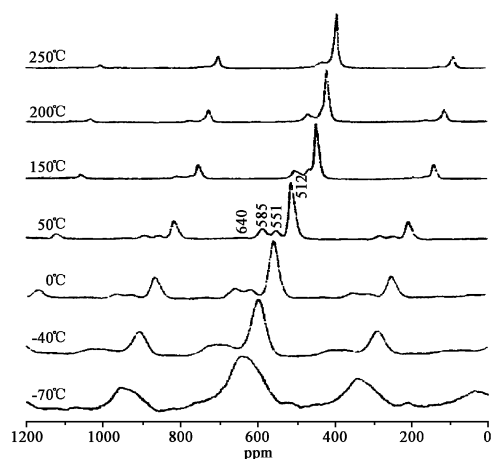


图 1 LMn_2O_4 (600 °C 下合成) 在不同实验温度下的 ${}^6\text{Li}$ MAS NMR 谱变化^[9]

Fig 1 The variable-temperature ${}^6\text{Li}$ MAS NMR spectra of LMn_2O_4

LMn_2O_4 的充放电循环性能差, 容量衰减很快, 通常认为, 其中的一个主要原因在于 Mn^{3+} 的存在产生了Jahn-Teller 效应^[10-12], 材料在充放电过程中发生了从立方到四方的晶格畸变, 体积发生收缩或膨胀^[11]。目前, 解决Jahn-Teller 畸变的一个比较有效的方法是对等化学计量比的尖晶石锂锰氧化物进行阴阳离子的掺杂^[13-17]。Gee 等通过掺杂Ni/Co 的尖晶石锂锰氧化物的 ${}^7\text{Li}$ 的超精细场(supertrans-

ferred hyperfine fields) 实验表明, 随着掺杂的Ni/Co 含量的提高, 超精细(supertransferred hyperfine, STH) 偶合常数逐渐变大, Jahn-Teller 效应受到了一定的抑制。他们认为, 超精细偶合常数的提高可能与Mn 的氧化数的提高有关, 而Jahn-Teller 效应的抑制可能与M—O—Li(M = Ni, Co) 共价键的存在有关。

随着锂锰氧化物的NMR 研究的深入, 一些学者开始利用NMR 对充放电过程中锂锰氧化物的结构变化进行探讨^[18-20]。室温下 LMn_2O_4 充放电过程的 ${}^7\text{Li}$ 和 ${}^6\text{Li}$ MAS NMR 谱如图 2^[19]所示。当充电在 0—50% 之间时, ${}^6\text{Li}$ MAS NMR 只存在 520 ppm 的位移峰, 对应于尖晶石中处于四面体空隙的 Li^+ ; 而当充电到 50% 以上时, 出现了新的位移峰(645 ppm)。Lee 等认为这是由于在较高电位下, Mn 的氧化态较高, 高氧化态Mn(IV) 离子附近的 Li^+ 所处的化学环境与低电位时不同, 故产生了第二个位移峰。这也说明在充电 50% 以上时, 尖晶石的结构发生了变化, 在高电位区, 出现了两相共存。当充电到 90% 以上时, NMR 谱出现了 830 ppm 和 930 ppm 的位移峰, 并且两峰的峰高随着循环次数的增加而增大, 这被认为是由缺陷尖晶石相引起的。

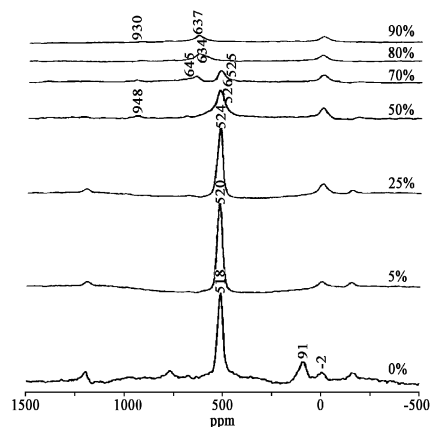


图 2 LMn_2O_4 (850 °C 下合成) 在不同充电状态下的 ${}^6\text{Li}$ MAS NMR 谱变化^[19]

Fig 2 The variable charging cycle ${}^6\text{Li}$ MAS NMR spectra of LMn_2O_4

2 锂钴及锂镍氧化物

除 LMn_2O_4 之外, LiCoO_2 和 LiNiO_2 是目前锂离子电池中另两种常用的正极材料。在结构上, 它们非常相似, 均属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。

LiCoO_2 是最早实现商业化的锂离子电池正极材料, 不同温度下合成的 LiCoO_2 电化学性能有很

大差别。然而,由于 LiCoO_2 本身的层状结构,处于层间的 Li 完全被离子化,在合成的等化学计量比的 LiCoO_2 时,不同温度下合成的 LiCoO_2 的NMR谱并无太大的区别,HT- LiCoO_2 与LT- LiCoO_2 都只存在一个0 ppm的化学位移,只是LT- LiCoO_2 的线宽略宽些^[21,22]。合成中的化学计量比是影响 LiCoO_2 结构及电化学性能的另一个重要因素,在含过量 Li 的 $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2$ 体系中,除了抗磁性的 Co^{3+} 与 Li 作用产生的0 ppm峰外,由于存在少量顺磁性的 Co^{2+} ,NMR谱上还出现了 Co^{2+} 与 Li 核作用产生的新的化学位移($\sim 190\text{ppm}$ 、 $\sim -18\text{ppm}$ 、 $\sim -40\text{ppm}$)^[23,24]。与 LiCoO_2 相比,作为实际电极材料的 LiNiO_2 由于合成的困难,存在着较多的 Ni^{2+} ,顺磁性的 Ni^{2+} ($t_2^6e^2$)与 Li 核之间的超精细相互作用,严重影响了 LiNiO_2 的NMR谱的清晰度,因此关于等化学计量比的 LiNiO_2 的NMR研究未见有报道。和 LiMnO_4 一样,掺杂也有助于改善 LiNiO_2 的电化学性能。从结构方面来说,某些金属(M)对镍的部分取代提高了材料的2D结构特性,有利于放电结束后锂的再次嵌入。此外,金属离子在 NiO_2 层内的排列往往导致了层间的 Li 离子排列无序,从而阻止了 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 在充放电过程中大量中间相的产生。和 Li/LiNiO_2 电池相比, $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 电池的电压-组分曲线往往为单相变化曲线。Delmas等对Co掺杂的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 体系所做的MAS NMR实验表明^[25,26],当 $y < 0.3$ 时,由于材料中存在大量的顺磁性原子(Ni^{2+}),所得谱图复杂而无法解析。而对于 $0.3 < y < 0.7$ 的体系,除了0 ppm峰外,在 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 的MAS NMR谱中,还存在多个化学位移($\sim 100\text{ppm}$ 、 $\sim 15\text{ppm}$)。这些化学位移的出现说明在合成材料的过程中, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 固熔体内部的离子分布并不是均匀的, NiCoO_2 层中的Co倾向于形成Co簇,即Co原子被其他的Co原子包围。

和 LiMnO_4 相同,NMR也是探讨 LiCoO_2 和 LiNiO_2 等材料在脱嵌锂过程中结构变化的一个有力手段。实验发现^[27],无论是化学脱锂还是电化学脱锂,HT- Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.0$)的NMR谱都存在一个由低位移($\sim 0\text{ppm}$)向高位移($\sim 100\text{ppm}$)过渡的过程,如图3^[27]所示。在 $0.76 < x < 0.92$ 时,同时存在着这两种化学位移,充分反映了HT- Li_xCoO_2 在脱锂过程中的相变化。在 $x > 0.92$ 时,为单一的六方相(I),在 $0.76 < x < 0.92$ 时,为六方相(I)(II)共存,而当 $0.47 < x < 0.76$,为单一的六方相

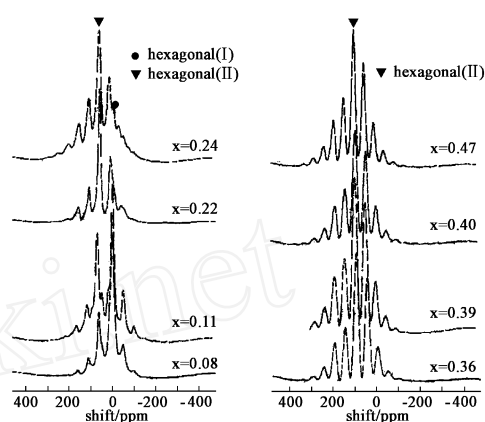


图3 HT- Li_xCoO_2 化学脱锂过程中的 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR谱变化^[27]

Fig 3 MAS- ${}^7\text{Li}$ NMR spectra of chemically delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

(II),NMR的这个结果与XRD等其他手段得到的完全相符。在对 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 体系的脱锂NMR研究中也发现了类似的化学位移增大现象^[28-30]。然而,在对另一个类似体系 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的脱锂研究却发现,在脱锂过程中, ${}^7\text{Li}$ MAS NMR谱的化学位移始终不变($\sim 0\text{ppm}$)^[31]。Delmas等人认为^[29],这是由于在 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 体系中, Co^{3+} 比 Ni^{3+} 更不易被氧化, Ni^{3+} 首先被氧化成 Ni^{4+} ,而后 Co^{3+} 被氧化为顺磁性的 Co^{4+} ,在 t_2 轨道留下的空穴使得材料表现出一定的金属性,在NMR中产生了Knight位移,化学位移增大。而只有Ni被氧化时,材料的电导主要来源于 Ni^{3+} 与 Ni^{4+} 之间存在的小极化导致的跳跃现象,故NMR化学位移基本不变。对于 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 来说,掺杂的Al在脱锂过程中,电子结构没有发生任何变化。对该体系的 ${}^{27}\text{Al}$ 的MAS NMR谱发现^[31],富锂的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 中,Al一部分处于八面体位($\sim 15\text{ppm}$),另一部分处于四面体位($\sim 35\text{ppm}$),而在缺锂的状态下,如 $\text{Li}_{1.0-0.74}\text{Ni}_{1.0-0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 体系中,Al全部处于八面体位($\sim 15\text{ppm}$)中。

总之,通过对正极材料的固体核磁共振研究,可以得到不同条件下合成的电极材料的初始结构信息,了解掺杂元素在材料中所起的作用,表征材料在充放电过程中的微观结构变化,探讨电极材料的嵌锂机理。

三、固体NMR在碳负极材料中的应用

和正极研究相比,NMR在负极材料中的应用主要是对负极材料的嵌锂机理进行研究,表2是碳

材料完全嵌锂后常见的 ^7Li NMR 的大致化学位移及锂在晶格中所处的位置。

表 2 碳材料中嵌锂后常见的 ^7Li NMR 化学位移及 Li^+ 所处的晶格位置

Table 2 Several ^7Li chemical shift and corresponded location of Li^+ after intercalation of lithium ions into carbon materials

chemical shift/ppm	location of Li^+ in the carbon materials
~ 0	solid electrolytes interface (SEI) film
~ 40	between two graphite layers
~ 110	formation of Li clusters

1. 天然石墨

天然石墨完全嵌锂后的 ^7Li NMR 发现了约 40 ppm 与 0 ppm 的两个化学位移峰, 分别对应于 Li 在石墨层间的嵌入和石墨表面 SEI 层的 Li^+ [32—38]。天然石墨在不同充放电状态下的 ^7Li MAS NMR 谱如图 4 [32] 所示。在初始放电时, 0 ppm 的峰逐渐加强, 而后产生新的 8—16 ppm 位移峰; 当放电到低电位

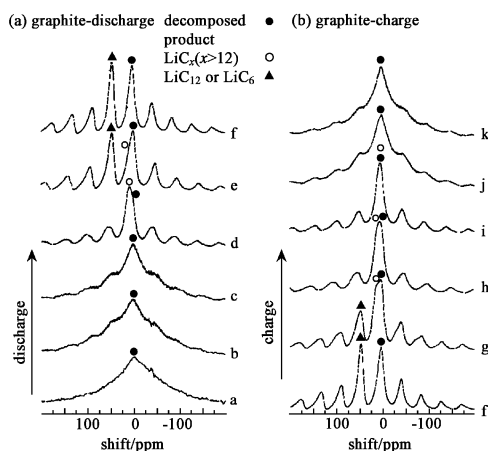


图 4 不同充放电状态下天然石墨的 ^7Li MAS NMR 谱变化 [32]

Fig 4 ^7Li MAS NMR spectra of graphite at different levels of discharge and charge

时, 这个新的位移峰逐渐消失, 并伴随产生另一个新的~ 45 ppm 的位移峰, 充电过程则与其放电过程相反。通常认为, 这是由于在放电过程中, 溶剂中的 Li 组分首先扩散到石墨表面, 在石墨表面发生分解等反应, 形成 SEI 层, 而后 Li 继续嵌入石墨层间, 与石墨形成 LiC_x ($x > 18$) 化合物, 随着放电过程的进行, 嵌锂深度的加大, LiC_x ($x > 18$) 逐渐向较稳定的 LiC_{12} 过渡, 直至最后形成最稳定的 LiC_6 化合物。然

而, 由于石墨晶体中存在着缺陷, 最终无法完全得到 LiC_6 相。即使在放电的末期, 也存在着 LiC_{12} 与 LiC_6 之间的无规则相 LiC_x ($6 < x < 12$), 因此, 在整个充放电过程中, LiC_6 所对应的 ^7Li 位移峰 (~ 36 ppm) 并不能完全从 LiC_{12} 的位移峰 (~ 45 ppm) 中分离出来。另外, Kim 等研究了在电解液中加入冠醚前后, 全嵌锂状态下石墨的 ^7Li 和 ^{13}C 固体 NMR 位移变化 [35], 证实了在放电过程中, Li^+ 确实是与溶剂分子共同嵌入到石墨层间的, 同时溶剂分子与 Li^+ 之间也存在着相互作用。通过 ^7Li NMR 实验测定的各种溶剂分子与 Li^+ 的缔合常数发现, 与 EC 和 DEC 相比, Li^+ 与冠醚的缔合作用相对较强。EIS 实验也证明, 冠醚的加入, 不仅可以阻止充电过程中形成的 Li 与溶剂分子如 PC 等之间的降解作用, 而且减缓了石墨表面 SEI 层的生成。

2. 软碳

对于可石墨化的碳, 即软碳, ^7Li NMR 与其热处理温度过程关系很大, 在一般热处理条件下, 全嵌锂的软碳存在一个 27 ppm 左右的化学位移。随着热处理温度的提高, 该峰逐渐消失, 石墨层嵌锂的特征峰 40 ppm 出现并逐渐加强, 说明热处理温度的提高, 有助于软碳晶化转变为石墨 [39]。

3. 硬碳

硬碳是无定形碳的另一种形式, 这种碳材料由于具有高的嵌锂容量, 引起了人们极大的兴趣。然而, 由于硬碳材料种类的多样性以及自身结构的复杂性, 因此对于它的嵌锂机理还没有一个统一的结论。一般认为, 锂在硬碳中的嵌入主要有几个位置 [40, 41]: (1) 锂嵌入硬碳中的石墨微晶片层之间; (2) 锂嵌入石墨微晶片层的边缘; (3) 锂在硬碳材料的间隙中自身彼此相互键合, 形成 Li_2 分子或 Li 簇。在室温下, 不同的实验者得到的硬碳的 ^7Li NMR 谱差别很大 (位移从几个 ppm 到上百 ppm), 对这种现象目前还没有统一的见解。例如, 对于~ 18 ppm 的化学位移峰, 有的人认为是 Li 嵌入硬碳石墨层间峰 [42, 43], 而有人认为是 Li 与硬碳石墨层边缘形成 $\text{Li}-\text{C}$ 共价键 [44]。Menachem 等人在经过氧化后的石墨样品中也发现类似的化学位移峰, 认为这是由和石墨层的间隙或其他边缘位成键的 Li 引起的 [45]。

对不同实验温度下硬碳的 ^7Li NMR 研究发现 [46—48], 在低温条件下, 室温时得到的化学位移峰 (~ 110 ppm) 发生分裂, 产生三组峰, 这三组峰的位置、强度与实验温度有关。Tatsumi 等人认为这三组

峰来源于Li在材料石墨微晶片层不同位置的键合以及Li簇的形成。然而,对于硬碳材料这种低温下峰分裂的现象,解释各异。Tatsumi认为这是处于不同化学环境中的Li物种相互交换的结果。在室温下,Li原子交换速度快,NMR谱体现出一种平均作用。而低温下,Li的运动速度慢,各自体现出不同的作用^[46]。Wang等人的LiMAS NMR实验也认为这种交换作用是处于不同位置的Li与具有不同电子态的Li之间的交换^[47]。但是,Guerin等认为^[48],这种交换作用应该是源于Li周围的电子运动,这些电子或者与碳形成Li—C共价键,或者与其他Li周围的电子结合形成Li簇,而并不是Li原子自身的运动。

对硬碳材料在充放电过程的Li NMR研究发现^[32],除了Li在石墨层间嵌入峰(~ 40 ppm)外,在高位移区出现了新的位移峰(~ 110 ppm),一般认为该峰是由材料中形成的Li簇所引起的。一些研究者认为,硬碳材料嵌锂容量之所以能够高于石墨的理论容量,是因为这些额外的可逆容量就来源于Li簇的形成。与石墨不同的是,在一个充放电循环结束后,仍可以观察到Li的这些高位移峰,说明在充电末期,仍有少量的Li存在于硬碳材料中。

通过对几种碳负极材料嵌锂的固体核磁共振研究,可以对锂在碳材料中的可能存在形式有较为深刻的认识,从而更深入地了解不同碳材料在充放电过程中的微观结构变化,探索碳材料的嵌锂机理。

四、结语和展望

综上所述,通过对电极材料的固体核磁共振谱研究,可以表征不同条件下合成材料的初始结构,认识掺杂元素对材料结构的影响及材料在充放电过程中的结构变化,深入理解锂离子在电极材料充放电过程中的嵌入脱出机理。令人遗憾的是,由于仪器和实验方法的不足,直至目前,固体核磁共振在电极材料方面的应用仍只停留在定性分析阶段,而且考察的对象大多还局限在Li核上。因而,材料的分子结构信息还只能通过Li核的化学位移变化而间接得到,而对构成电极材料骨架的过渡金属元素或碳本身的研究,目前还没有太多的进展。同时,由于实验方法本身的局限性(如MAS NMR中样品需要高速旋转等),关于电极材料充放电的现场固体核磁共振研究还无法实现。尽管还存在着一些不足,但无可否认,固体核磁共振技术在研究材料的微结构变化和考察原子所处的微化学环境方面还是有其独特的优

越性。随着人们对材料认识要求的提高和核磁共振谱与仪器实验方法(如采用高场磁体及多种解谱方法的建立)等方面的进步,相信固体核磁共振谱技术在不久的将来,必将成为电极材料研究方法中的一个重要组成部分。

致谢:厦门大学核磁共振谱实验室陈忠教授对本文提出了修改和评述意见。

参考文献

- [1] 许雪萍(Xu X P), 施得旭(Shi D X), 洪为民(Hong W M). 工业材料(Industrial Materials). 1996, 110: 48—56
- [2] 姚庆意(Yao Q Y), 陈金铭(Chen J M). 工业材料(Industrial Materials). 1996, 110: 57—65
- [3] Morgan K R, Collier S, Burns G, Ooi K. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 2: 1719—1720
- [4] Kumagai N, Fujiwara T, Tanno K, Horiba T. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 1007—1013
- [5] Kanzake Y, Taniguchi A, Abe M. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 333—337
- [6] Mustarelli P, Massarotti V, Bini M, Capsoni D. Phys. Rev. B, 1997, 55: 12018—12024
- [7] Gee B, Horne C R, Cairns E J, Reimer J A. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 10142—10149
- [8] Sugiyama J, Hōki T, Noda S, Kontani M. J. Phys. Soc. Jpn., 1997, 66: 1187—1194
- [9] Lee Y J, Wang F, Grey C P. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 12601—12613
- [10] Thackeray M M, Keck A De, Rossouw M H. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 363—366
- [11] Thackeray M M. Prog. Solid State Chem., 1997, 25: 1—28
- [12] Jang D H, Shin Y J, Oh S M. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 2204—2211
- [13] Bittihn R, Herr R, Hoge D. J. Power Sources, 1993, 43-44: 223—231
- [14] Guohua L, Ikuta H, Uchida T, Wakihara W. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 178—182
- [15] Zhong Q, Bonakdampour A, Zhang M, et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 205—213
- [16] Hernan L, Morales J, Sanchez L, et al. Solid State Ionics, 1999, 118: 179—185
- [17] Song D, Ikuta H, Uchida T, Wakihara M. Solid State Ionics, 1999, 117: 151—156
- [18] Carew ska M, Scaccia S, Croce F, Wang Y. Solid State Ionics, 1997, 93: 227—237
- [19] Lee Y J, Wang F, Mukerjee S, Grey C P. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 803—812
- [20] Lee Y J, Eng C, Grey C P. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: 249—257
- [21] Garcia B, Barboux P, Ribot F. Solid State Ionics, 1995, 80: 111—118

- [22] Alcántara R, Lavela P, Tirado J L, et al. *J. Electroanal Chem.*, 1998, 454: 173—181
- [23] Levasseur S, Menetrier M, Suard E, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 128: 11—24
- [24] Carewska M, Scaccia S, Fausto Croce, et al. *Solid State Ionics*, 1997, 93: 227—237
- [25] Menetrier M, Rougier A, Delmas C. *Solid State Commun.*, 1994, 90: 439—442
- [26] Claire M, Jerome H, Pierre G. *Inorg. Chem.*, 1995, 34: 1773—1778
- [27] Inanishi N, Fujiyoshi M, Takeda Y, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 118: 121—128
- [28] Prado G, Fournes L, Delmas C. *Solid State Ionics*, 2000, 138: 19—30
- [29] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L, et al. *Electrochim. Acta*, 1999, 45: 243—253
- [30] Saadouni I, Delmas C. *J. Solid State Chem.*, 1998, 136: 8—15
- [31] Stoyanova R, Zhecheva E, Kuzmanova E, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 128: 1—10
- [32] Inanishi N, Kumai K, Kokugan H, et al. *Solid State Ionics*, 1998, 107: 135—144
- [33] Hayes S, Wullen L, Eckert H, et al. *Chem. Mater.*, 1997, 9: 901—911
- [34] Wang Y, Yufit V, Guo X, et al. *J. Power Sources*, 2001, 94: 230—237
- [35] Kim Y, Park S. *J. Electrochem Soc.*, 2001, 148: 194—199
- [36] Smart M C, Ratnakumar B V, Surampudi S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 3963—3969
- [37] Zaghbi K, Tatsumi K, Sawada Y, et al. *J. Electrochem Soc.*, 1999, 146: 2784—2793
- [38] Nakagawa Y, Wang S, Matsumura Y, et al. *Synthetic Metals*, 1997, 85: 1363—1364
- [39] Tatsumi K, Akai T, Imamura T, et al. *J. Electrochem Soc.*, 1996, 143: 1923—1930
- [40] 吴宇平(Wu Y P), 方世璧(Fang S B), 江英彦(Jiang Y Y). *化学通报(Chemistry Bulletin)*, 1998, (4): 15—19
- [41] 相红旗(Xiang H Q), 方世璧(Fang S B), 江英彦(Jiang Y Y). *科学通报(Chinese Science Bulletin)*, 1999, (3): 235—241
- [42] Wang S, Matsui H, Matsumura Y. *Synthetic Metals*, 1999, 103: 2521—2522
- [43] Wang S, Kakumoto T, Matsui H, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 103: 2523—2524
- [44] Dai Y, Wang Y, Eshkenazi V, et al. *J. Electrochem Soc.*, 1998, 145: 1179—1183
- [45] Menachem C, Wang Y, Flowers J, et al. *J. Power Sources*, 1998, 76: 180—185
- [46] Tatsumi K, Conard J, Nakahara M, et al. *Chem. Commun.*, 1997, 7: 687—688
- [47] Wang S, Matsui H, Tamamura H, et al. *Phys. Rev. B*, 1998, 58: 8136—8165
- [48] Guerin K, Menetrier M, Fevrier-Bouvier A, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 127: 187—198