

锂离子电池电极/电解质材料的固体核磁共振研究进展

钟贵明, 侯旭, 陈守顺, 杨勇*

固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

2013-07-27 收稿, 2013-09-06 接受

国家重点基础发展研究计划(2011CB935903)和国家自然科学基金重点项目(21233004)资助

摘要 固体核磁共振(NMR)技术可探测固态材料中目标原子核周围的化学环境, 是一种研究短程结构信息灵敏的表征手段. 通过高转速魔角旋转 ${}^6\text{Li}$ NMR 谱, 2D ${}^6\text{Li}$ EXSY 谱以及弛豫时间 T_1 , T_2 的测定, 可获得锂离子电池电极/电解质材料的微观结构和离子扩散动力学信息, 并可用于研究锂离子电池正负极材料在充放电过程中的结构变化, 为锂离子电池电极/电解质材料的设计与发展提供理论支持. 本文综述了近年来固体 NMR 技术在锂离子电池正负极材料、固体电解质及固体电解质界面膜(SEI)研究中的应用和发展.

关键词

锂离子电池
费米接触位移
顺磁性材料
固体电解质
SEI 膜
固体 NMR

近年锂离子电池在便携式电子设备上得到了广泛的应用, 并在电动车动力电源及其智能电网储能系统等有着广泛的应用前景. 为了进一步提高锂离子电池的比能量、比功率和安全性等性能, 人们对锂离子电池正负极材料以及电解液进行了大量的研究^[1-8]. 固体核磁共振谱(NMR)可检测到目标原子核周围化学环境的微小变化, 提供固态材料的局域结构信息, 具有不损坏样品及定量分析等优点, 是一种与 XRD 互补的表征手段, 其在无定形态材料的结构研究中尤为重要, 此外通过 NMR 还可得到离子扩散相关的动力学信息. 目前, 固体 NMR 已用于锂离子电池正负极材料结构和充放电机理、固体电解质结构和性能关系以及固体电解质界面(SEI)层结构的研究中^[9-11].

锂离子电池材料一般是固态的, 而进行固体 NMR 测试难以获得如液体 NMR 一样的高分辨谱图. 与液体 NMR 相比, 固体 NMR 中具有很强的偶极相互作用, 化学位移各向异性相互作用和核四极矩作用而导致谱峰宽化, 通过高转速魔角旋转(MAS)方法可完全消除或部分消除这些相互作用, 提高谱图分辨率, 获得高分辨核磁共振谱^[12,13]. 在锂离子电池材

料的 NMR 研究中, 一般采用 Li 核(${}^7\text{Li}$ 和 ${}^6\text{Li}$)作为探针表征其结构, 研究充放电过程中的结构变化. ${}^6\text{Li}$ ($I=1$)相对 ${}^7\text{Li}$ ($I=3/2$)具有较低的自然丰度和旋磁比, ${}^6\text{Li}$ NMR 谱有较高的分辨率, 但是灵敏度低得多. 在抗磁性材料中, ${}^6\text{Li}$ 化学位移区间非常小而难以分辨不同环境的共振信号, 幸运的是大部分锂离子电池正极材料含有顺磁性的过渡金属离子, 负极材料具有导电性, 使得 ${}^6\text{Li}$ 核磁共振信号受到未成对电子也就是费米接触作用的影响产生费米接触位移或者导电电子的影响产生 Knight 位移^[11,14,15]而偏离 0, 与抗磁性环境相区别. 因此我们可以通过 ${}^6\text{Li}$ NMR 谱来研究锂离子电池电极材料的局域结构. 为了获得高分辨 NMR 谱图, 一般采用非原位固体 MAS NMR 来研究锂离子电池材料的充放电机理. 然而由于有些锂离子电池电极材料的充放电态结构不稳定, 或者充放电过程中产生短寿命中间产物, 这时采用非原位测试难以获得正确的结构变化信息, 人们发展了原位电化学核磁共振技术(EC-NMR)^[16-19]. 当对原位 EC-NMR 电池进行魔角旋转, 会因为电池集流体等切割谱仪的静态磁场造成旋转障碍等问题, 目前

引用格式: 钟贵明, 侯旭, 陈守顺, 等. 锂离子电池电极/电解质材料的固体核磁共振研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3287-3300

Zhong G M, Hou X, Chen S S, et al. Solid-state NMR study of electrode/electrolyte materials for lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3287-3300, doi: 10.1360/972013-878

原位 EC-NMR 测试只能在静态条件下进行,而锂离子电池材料中常具有强偶极相互作用和费米接触作用使谱线很宽,静态条件下难以获得高分辨固体核磁共振谱,限制了原位电化学核磁共振技术的应用。

1 锂离子电池材料相关的 NMR 理论研究

由于锂离子电池正极材料中常含有顺磁性过渡金属离子而负极材料常具有导电电子,锂的核磁共振信号受到这两者的作用会发生费米接触位移和 Knight 位移。以下我们首先简要介绍费米接触作用、偶极相互作用和 Knight 位移。这里与未成对电子引起的位移称为超精细化学位移。

核自旋会受到周围核或不成对电子产生的局域场的影响,称为偶极相互作用,其中不成对电子的影响又被称为电子-核偶极相互作用。偶极相互作用会导致谱峰宽化,但并不造成化学位移的偏移,可通过 MAS 技术消除或部分消除。当偶极相互作用大于魔角旋转转速时,核磁共振谱图中将出现与各向同性谱峰间隔为旋转转速整数倍的旋转边带 (spinning sidebands),使谱图变得更复杂,特别是锂离子电池材料常具有强超精细相互作用需要更高的旋转速度以获得高分辨谱图。由于 ${}^6\text{Li}$ 相对 ${}^7\text{Li}$ 旋磁比和同核偶极相互作用低得多,具有较高分辨率,对于强超精细相互作用样品往往通过 ${}^6\text{Li}$ NMR 可获得较好的分辨率。但由于旋转边带含有核周围局域结构的信息,通过分析旋转边带也可以获得局域结构信息。费米接触作用是核周围存在的局域不成对电子 S 产生的额外磁场与核自旋之间的相互作用,其通过化学键实现,由费米接触作用引起的 NMR 信号位移可表示为

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{A_c}{\omega_0\hbar} \langle S_z \rangle, \quad (1)$$

其中 $\langle S_z \rangle$ 是 S_z 的期望值 (expectation value), 为电子自旋在磁场方向上的平均值,与摩尔磁化率成比例; A_c/\hbar 是电子-核超精细耦合常数(Hz), 决定位移的方向,其正负取决于核上的未成对电子自旋密度 $\rho(r=0)$ 。Knight 位移则是外加磁场下,金属或导电物体的核磁共振频率受到导电电子自旋取向产生的“额外”磁场的影响而发生偏移,偏离量取决于 Pauli 磁化系数和电子在核上的波函数密度^[20]。超精细相互作用和 Knight 位移包含材料的微观结构信息,通过对这两者的分析可获取材料的局域结构信息。

为了研究与理解锂离子电池材料中费米接触学位移和结构的关系,借助于理论模拟方法的帮助是必不可少的手段。Grey 等人^[9,11,14]和 Carlie 等人^[14,21]通过 DFT 计算过渡金属氧化物锂离子电池材料中 Li 核上未成对电子自旋密度并结合 ${}^{6,7}\text{Li}$ NMR 谱对两者的关系进行了详细的研究。他们根据 DFT 理论计算,提出了两种过渡金属 M 上未成对电子自旋转移机制。一种是自旋离域机制,准确对称的 Li, O 和 M 的轨道重叠在晶体中形成一个自旋轨道,自旋极化沿着 M-O-Li 发生,且正自旋密度从 M 转移到 Li,位移为正;另一个机制为极化机制,在外磁场下, M, O 和 Li 原子轨道形成的全占满晶体轨道被 M 上未成对电子极化造成自旋转移,这种机制引起的自旋转移为负的,位移负移。这两种机制中,哪种机制主导取决于给定体系轨道重叠和过渡金属 M 的轨道占据状态。以 Mn-O-Li 为例, Li_2MnO_3 含有 12 组键角近 90° Mn⁴⁺-O-Li, 费米接触位移为 δ 1500 或每组 Mn⁴⁺-O-Li 作用产生 δ 125 位移,而线型 Mn⁴⁺-O-Li 键产生 -60~-125 的位移,如 $\text{La}_2(\text{LiMn})_{0.5}\text{O}_4$ 。如图 1(b)所示, 90° Mn⁴⁺-O-Li 键使 Mn⁴⁺半充满 t_{2g} 轨道, O 的 p 轨道和 Li 的空 2s 轨道重叠而产生自旋转移,根据自旋离域机制会造成正的自旋密度的转移和正位移,而当 Mn⁴⁺-O-Li 键角为 180° 时,如图 1(c),并没有涉及 t_{2g} 轨道的直接重叠,根据极化机制导致负位移。除了键角之外,研究还表明,费米接触位移还与未成对电子数、Li-O-M 键键长和共价性相关^[15,22-26]。相对 LiMn_2O_4 , LiMPO_4 的化学位移小得多,位于 δ -90~70 之间,这是因为 LiMPO_4 的 M-O-Li 键长较长且 M-O 键共价性较弱引起的^[27,28]。综上,根据上述两种电子自旋转移机制,我们可以将锂离子电池材料的 NMR 谱和微观结构如键长键角,过渡金属价态等相关联,获取锂离子电池材料的微观结构信息。

除了锂离子电池材料局域结构信息, NMR 技术还可提供材料中锂离子传输的动力学信息。如通过测定弛豫时间 T_1 和 T_2 , 特别是通过 2D ${}^{6,7}\text{Li}$ EXSY NMR 和变温实验可以得到锂位跃迁以及跃迁活化能的信息^[29-33]。不过这种技术有一定的局限性,锂离子电池材料中往往存在孤对电子而存在强的超精细相互作用使得 ${}^{6,7}\text{Li}$ 具有很短的弛豫时间 T_1 和 T_2 值,限制了 2D EXSY 谱在顺磁锂离子电池材料动力学研究中的应用^[34]。

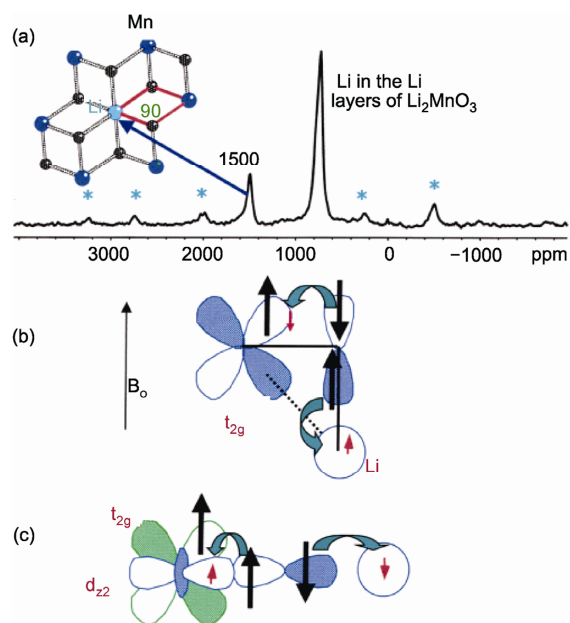


图1 (a) 层状 Li_2MnO_3 材料的 ^6Li MAS NMR 谱. Li_2MnO_3 材料中 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Li}$ 的自旋转移: 通过(b) 半充满 t_{2g} 轨道和(c) 空的 d_{z^2} 轨道. 大箭头表示电子磁矩, 小箭头表示转移的自旋密度符号

Adapted with permission from [11]. Copyright 2004 American Chemical Society

2 NMR 在锂离子电池正极材料研究中的应用

各种新型锂离子电池正极材料的发展离不开对材料结构和性能关系以及充放电过程中结构变化的理解, 从层状氧化物、尖晶石结构、聚阴离子型 (如磷酸盐) 到金属氟化物转化型材料等, 固体 NMR 技术有助于我们了解各种电极材料的微观结构 (特别是 Li 的占据位)、锂离子迁移以及目标核 (如 ^6Li , ^{31}P , ^{19}F , ^{23}Na 和 ^{55}V 等) 充放电过程中的结构变化信息, 从而为提高正极材料的电化学性能提供重要的理论分析依据。

层状金属氧化物材料是目前研究最多的锂离子电池正极材料, 由于其质量/体积能量密度高、易于制备而受到关注. 其中 LiCoO_2 是目前使用最广的商业化锂离子电池正极材料. Co^{3+} 的外层电子排布为 d^6 , LiCoO_2 中锂位于抗磁性局域环境中, ^7Li NMR 显示其化学位移在 $\delta -0.2$ [35, 36]. LiCoO_2 具有两种堆积形式, O2 (低温合成) 和 O3 (高温合成). O3 结构中 LiO_6 和 CoO_6 共边, 而 O2 结构中两者不仅共边且共面. Siegel

等人 [36] 通过 ^{59}Co NMR 发现 O2 和 O3 结构 LiCoO_2 的 ^{59}Co NMR 谱图并不相同, 而且 O2 结构的四极耦合常数是 O3 的 3 倍左右, O2 中 CoO_6 和 LiO_6 共享一面三边, 而 O3 结构中 CoO_6 和 LiO_6 共享 6 边, 这两种不同结构与其具有不同的四极耦合常数相关. 这两种结构的性能也不相同, 我们可通过 ^{59}Co NMR 分析 LiCoO_2 的结构信息. 另外, 人们还通过 ^7Li NMR 研究了 LiCoO_2 的充电过程 [35], 结果表明了脱嵌过程 Co^{4+} 的产生, Li_xCoO_2 在 $x=0.94$ 时出现了源于 Co^{4+} 周围 ^7Li 信号, 实验还证明 $0.75 < x < 0.94$ 间的充电过程是一个两相过程, 与非原位 XRD 分析结构一致. 在商业化 LiCoO_2 材料的替代材料中, 二元和三元混合型层状氧化物材料备受关注, $\text{Li}(\text{NiMn})_{0.5}\text{O}_2$ 是一种具有较高比容量、环境友好价格低廉的层状化合物, 通过 ^6Li NMR 谱研究发现, 该材料中除了可归属为锂层中锂的核磁共振信号 $\delta 720$ 外, 在 $\delta 1350\sim 1520$ 出现了一些可归属为过渡金属层中锂位的谱峰, 表明该材料中存在 Li/Ni 重排, 通过这两个谱峰积分面积对比可得其混排比在 10% 左右 [37, 38], 与结构精修结果相一致. 研究人员还通过 ^6Li NMR 对 $\text{Li}(\text{NiMn})_{0.5}\text{O}_2$ 材料的充放电过程进行了研究, 结果表明, 该材料在充电时过渡金属层中的锂先脱出, 而放电时只有部分锂离子回到过渡金属层中. 三元层状氧化物材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 的 ^6Li NMR 研究也表明该材料存在两种微观化学环境: 位于氧化锂层中锂化学位移约为 550, 和 Ni 发生重排位于过渡金属层锂的化学位移约为 1400 [39]. Cahill 等人 [40] 还通过高转速 ^6Li MAS NMR 分析了不同 Li/Ni 重排比的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 材料, 发现该材料的化学位移随重排比减小而增大, 在重排比最小的 ^6Li NMR 谱图中主要共振峰可以明显分解为 3 个线形谱峰, 他们通过分析表明这是由锂周围过渡金属离子的局部有序排列造成的, 也反过来证明了该材料中过渡金属离子有序排列的存在, 这个结构信息通过其他表征手段无法获得。

尖晶石结构 LiMn_2O_4 是具有三维锂离子通道的正极材料, 由于该材料中 Mn^{3+} 存在 Jahn-Teller 效应以及锰溶解等问题造成其循环性能较差, 一般通过掺杂或表面包覆提高其稳定性. 通过 NMR 谱对掺杂型 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 等) 的研究 [9, 41~45] 发现, 除了可归属为尖晶石结构 LiMn_2O_4 的 $\delta 520$ 谱峰外, 掺杂材料的 ^7Li NMR 谱在 $\delta 500\sim 700$

之间出现一些可归属为 Mn^{4+} 附近 Li 的共振信号, 证明了 Mn^{4+} 的存在, 而 Mn^{4+} 的存在一定程度上抑制了 Jahn-Teller 效应的发生. 此外, 人们还通过 NMR 对 $LiMn_2O_4$ 的充放电过程和循环性能衰减机理进行了研究^[46], 结果表明当充电程度大于 50% 且小于 80% 时, δ 520 和可归属为 Mn^{4+} 附近 Li 信号的 δ 650 两个谱峰共存, 表明该过程是个相转化过程, 当充电大于 90% 时出现 δ 830 和 930 两个可归属为 Mn 高价态的尖晶石缺陷的谱峰, 且这两个谱峰强度随着循环次数增加而增强, 这两个谱峰的增强对应着循环性能的衰减. 人们还对掺杂材料的充放电过程进行了 NMR 研究, 结果表明掺杂材料具有较好的结构稳定性, 如 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的充放电过程中仅涉及 Ni^{2+} 的变价, 锂离子周围的微环境并没有发生变化^[41].

聚阴离子型锂离子正极材料由于其安全性好、价格低廉等优点而受到广泛关注. Tucker 等人^[27,28] 研究了橄榄石型 $LiMPO_4$ (M=Ni, Co, Mn, Fe) 4 种化合物, 7Li 化学位移分别为 δ -49, -86, -8 和 68, 相比过渡金属氧化物材料, 磷酸盐材料由于 Fe-O 键长较长, PO_4^{3-} 氧外层电子极化减弱了 Fe-O 键的共价性, 超精细位移小得多. 单斜结构 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 和 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 磷酸盐材料也受到人们的关注, 通过 2D NMR 谱及其变温实验可对其锂离子传输动力学进行研究^[33,47] (图 2 所示为 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 的 2D 6Li EXSY 谱), $Li_3V_2(PO_4)_3$ 3 个锂位之间的跃迁活化能分别为 0.73, 0.79, 0.83 eV, 而 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 3 个锂位之间的跃迁活化能为 0.59, 0.63, 0.81 eV, 通过实验数据和结构分析发现, 较短的 Li 位间距和较大的 Li-O 瓶颈有利于锂位

跃迁, Fe 基材料由于具有更大的框架结构(具有较大的瓶颈)具有较低的平均跃迁活化能和较高的锂离子传输速率. 氟代聚阴离子型材料由于具有较高的电位平台也受到大家的关注, 文献中对二维层状结构 $Li_4V(PO_4)_2F_2$ 和 $Li_5V(PO_4)_2F_2$ 等氟代磷酸盐材料的锂迁移移动力学信息的 NMR 研究已有报道^[30,31,48,49]. 最近, Na 型氟代磷酸盐材料由于其较高锂离子扩散通道和良好倍率性能引起了广泛的兴趣, 我们课题组在对 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 充放电过程的 NMR 研究中发现该材料有 3 个 Na 位, 当材料和电解液接触时与 Li^+ 发生交换生成 $Li_xNa_{3-x}V_2(PO_4)_2F_3$, 其充放电过程是 Li^+ 和 Na^+ 的共嵌入-脱出反应^[50].

正硅酸盐材料的合成材料来源便利且理论上可实现两个电子的变价. Li_2MnSiO_4 具有 Pmnb, Pmn2₁, P2₁/n 3 种晶型结构, 其 6Li 化学位移分别为 δ 102, 122 以及 66 和 94, NMR 结合 DFT 计算研究发现, 900°C 常压下合成的 Li_2MnSiO_4 是多晶型混合物^[51,52], 而在高温(600~900°C)高压(2~8 GPa)下可以获得纯 Pmn2₁ 晶相硅酸锰锂材料. Armstrong 等人^[53] 对合成的 Pmn2₁, Pbn2₁ 和 P2₁/n 3 种纯相 Li_2CoSiO_4 材料进行了 NMR 和衍射分析, 结果表明 Pmn2₁ 晶相材料的 Li_2CoSiO_4 存在大量的 Li/Co 重排, 其 7Li NMR 谱图中 3 个宽的谱峰 δ 1, -53 和 -110 难以归属; Pmnb 晶相 Li_2CoSiO_4 材料中 Li/Co 重排相对 Pmn2₁ 较少, δ 0 谱峰是位于 Co 位 Li 的共振信号, δ -68 和 -105 谱峰分别为硅酸钴锂其他两个锂位的共振信号; 而 P2₁/n 晶相 Li_2CoSiO_4 材料虽然衍射数据显示有两个锂位, 但 7Li NMR 谱图中只显示 δ -53 一个宽的谱峰. 水

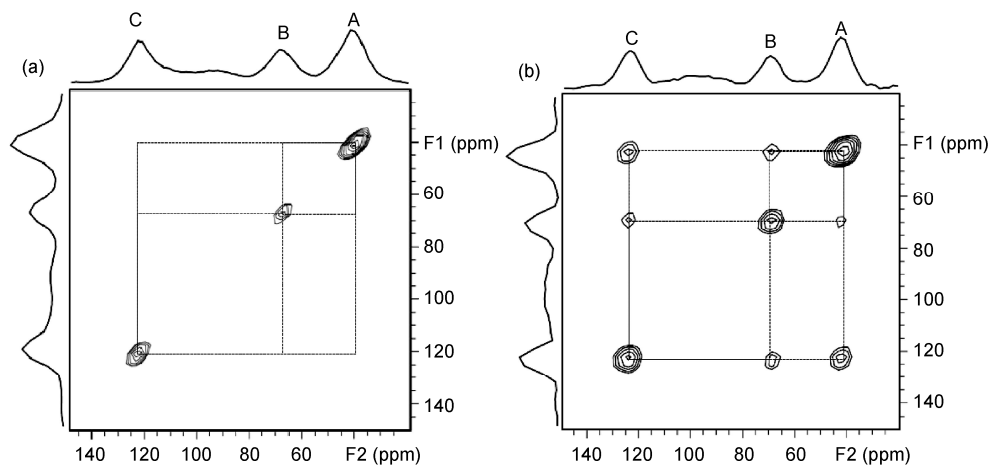


图 2 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 材料在 25 kHz 魔角旋转下获得的 2D 6Li EXSY 谱
(a) $\tau_{mix} = 0.5$ ms; (b) $\tau_{mix} = 3.0$ ms. Adapted with permission from [47]. Copyright 2010 American Chemical Society

热反应后不同温度热处理可得到不同晶相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, NMR 研究^[54]显示, Pmnb 和 Pmn2₁ 晶相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 ^6Li NMR 谱图分别只显示一个各项同性峰为 $\delta -30$ 和 -70 , 这是由于这两个晶相拥有对称的晶体单元, 而 P2₁/n 的谱可分为两个强度几乎完全相同的谱峰, $\delta -7$ 和 -55 , 其中 -55 归属为与 4 个 FeO_4 四面体共角的 LiO 四面体中的 Li 位, $\delta -7$ 是与两个 FeO 共角、一个 FeO 共边的 LiO 四面体中 Li 位的共振信号. 由于 NMR 可分辨硅酸盐材料中不同 Li 位, Chen 等人^[55]通过 ^7Li MAS NMR 结合 XRD 对 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 材料充放电过程中的相转变, 无定形化以及充放电过程中的可逆 Li 位等信息进行了分析. 我们实验室也通过 ^7Li MAS NMR 对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的充放电过程和循环衰退机理进行了研究, 表明该材料在充电过程中发生结构坍塌、分解导致其容量衰退^[56].

相比嵌入脱出充放电机制材料, 2000 年后转化反应型材料由于能提供更多的价态转变而具有较高的比容量受到关注, 而了解其充放电机理一直是其研究的重点^[2]. Yamakawa 等人^[57]采用 ^{63}Cu , ^{19}F 和 ^7Li MAS NMR 谱结合 XRD 对 CuS , CuF_2 和 CuO 3 种转化型材料的放电机理进行了研究, 结果表明这 3 种化合物的放电机理并不相同: CuS 放电过程中首先生成 Li_xCuS , 其 Li 位于 Cu^{2+} 附近, 在 $\delta -1.3$ 出现一个谱峰, 最后转化为 Li_2S ($\delta 2.0$) 和 Cu ; CuF_2 则直接转化为 LiF 和 Cu , 随着放电在 $\delta -3$ 出现一个谱峰并随放电进程增强, 这个谱峰是 LiF 的核磁共振信号; 而 CuO 在放电深度较低时也会经过锂离子的嵌入过程最终转化为 Li_2O 和 Cu . Yamakawa 等人^[58]还采用固体 NMR 结合 XRD, PDF 等手段对 FeF_3 材料的充放电过程进行了研究. 当 Li 嵌入量在 0~0.5 时, 在 $\delta 172$ 出现一谱峰并随着放电增强, 由于当 Li 位于 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 附近的时候会受到其孤对电子的影响产生超精细化学位移, $\delta 172$ 谱峰是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 附近 Li 的核磁共振信号, 在这个过程中 Li 嵌入生成 Li_xFeF_3 , 嵌入 Li 位于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 附近; 随着进一步放电, 当 Li 嵌入量为 0.5~1 之间时, $\delta 172$ 谱峰向低场移动到 $\delta 104$, 由于 Fe^{3+} 不成对电子数比 Fe^{2+} 多, 且 $\text{Fe}^{3+}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}^{2-}, \text{F}^-$) 相比 $\text{Fe}^{2+}-\text{X}$ 共价性更高, Fe^{3+} 会产生更大的超精细化学位移, $\delta 172$ 谱峰化学位移的变化源于 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化; 锂嵌入量大于 1 时, Li_xFeF_3 逐步转化为 Fe 和 LiF , 此时 $\delta 0$ 附近谱峰随着放电逐渐增强. 聚阴离子型材料如磷酸盐也可作为转化型材

料使用, 我们实验室通过自制的原位 EC-NMR 系统结合非原位固体 ^7Li MAS NMR 谱对纳米磷酸铜材料的充放电机理进行了研究^[59], 结果表明放电过程中, 有一中间态存在, 随着进一步放电其最终转化为 Li_3PO_4 和 Cu , 充电过程中放电最终产物 Li_3PO_4 和 Cu 首先生成 Li_xCuPO_4 , 随着进一步充电, x 逐渐减小.

3 NMR 在负极材料研究中的应用

固体 NMR 技术同样在锂离子电池负极材料研究上得到广泛应用, 负极材料中随着嵌锂量的增加, 受到 Knight 位移影响的程度更大, 因此可根据其化学位移变化来观测其合金化程度. 碳材料作为一种重要的锂离子电池负极材料, 人们已通过各种研究手段对其结构以及电化学性质进行研究. 通过 ^7Li NMR 来研究各种锂嵌入碳中形成的 LiC_x 化合物的局部结构变化以及反应动力学是一种很有效的研究手段. 20 世纪 70 年代, Conard 等人^[60]首先报道了通过固体核磁共振技术对锂嵌入石墨形成的 LiC_6 进行 ^7Li MNR 的研究, 发现其化学位移在 40 附近. 2000 年前后, 出现了较多的对各种形态碳材料嵌锂化合物的 ^7Li NMR 的研究报道. 包括由沥青制得的无序硬碳嵌锂化合物^[61-63]、天然石墨^[64,65]、中间相碳微球^[66]和多孔碳材料^[67]等形成的嵌锂化合物.

嵌锂化合物的 ^7Li 化学位移与碳材料的结构有很大关系, Mori 等人^[61,68]指出锂嵌入无序碳材料中出现两类信号的位点. 一类具有较宽的峰宽叫作 S 位, 另一类具有较窄的峰宽叫作 C 位. 其中 C 位点的锂位于碳层中, S 位的锂位于微晶表面以及微腔中. C 位的锂相比于 S 位更容易进行脱嵌. Tatsumi 等人^[66]对不同热解温度(700~3000℃)下的中间相碳微球(MCMBs)进行研究发现, 热解温度大于 2000℃时, 嵌锂态会有两个峰出现, 分别为 $\delta 45$ 和 27, 热解温度高而形成乱层结构, 使得嵌锂态为 LiC_6 和 $\text{Li}_{0.2}\text{C}_6$ 两种形态, 分别对应于两处的化学位移. Dai 等人^[69]对硬碳的嵌锂态进行研究发现, ^7Li NMR 谱可以分出 $\delta 50, 17$ 和 0 处 3 个峰, 分别对应于层间的嵌入锂、处于无定形态含氢区域的锂以及表面 SEI 层的锂. 显然, 通过 ^7Li NMR 测试可以得到锂嵌入碳材料中不同部位的信息, 而 XRD 等测试方法则无法对无定形碳材料进行深入研究.

采用固体核磁共振谱的变温实验也可得到很多有用的信息. 在对碳材料嵌锂化合物 ^7Li NMR 的低

温测试中发现^[70,71],当测试温度低于 -70°C 时,化学位移大于100处会有 ^7Li 信号峰出现.推测是在嵌锂过程中在非石墨化碳纤维的微腔中形成了锂簇,从而表现出金属性,由于Knight位移的存在,因此在高场下出现共振谱峰.通过 ^7Li NMR谱测试还可以得到锂离子在碳材料中传输动力学以及其可逆容量大小等信息.Saito等人^[72]通过 ^7Li NMR测定了锂离子在石墨化以及非石墨化碳材料中的扩散系数.发现锂离子先嵌入无序相中,随着嵌入锂量的增加,会更快地扩散到有序相中.锂离子在非石墨化碳中的扩散速率大于 $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$.并且在有序相和无序相之间存在着快速交换.过充状态下锂沉积在碳负极表面会造成很大的安全隐患,Fujimoto等人^[73]分别对石墨和硬碳的过放电状态进行 ^7Li NMR研究发现,110%过放电状态下的硬碳材料中未出现锂沉积现象,而105%过放电下的石墨负极则已出现了金属锂的沉积,因此,作为负极材料使用硬碳的安全性更有保障.

由于嵌入碳材料中的锂非常活泼,很容易和水发生反应,因此难以采用非原位方法研究其充放电过程,原位电化学固体核磁共振技术在碳负极材料充放电过程的研究有很重要的应用.最早由Gerald等人^[19,74]设计了原位扣式电池对碳负极的充放电过程进行了原位电化学核磁共振和核磁成像研究,观测到了Knight位移的变化以及锂枝晶的形成,不过他们的原位电化学固体核磁共振实验是在电化学充放电到一定状态后暂停再进行的,因此所获信息应是“准原位”过程的信息.Letellier等人^[18,75-77]采用Bellcore型软包装塑膜电池作为原位电池体系对不同碳负极材料进行研究,并实现了真正意义上的原位电化学固体核磁共振测试,他们报道了原位 ^7Li NMR在硬碳负极材料充放电中的锂嵌入脱出过程,观测到了锂嵌入形成Li-C的金属化过程.通过充放电过程中信号峰的位移以及弛豫时间的测定,得到了中间态的变化过程以及观测到磁滞现象的存在.Poli等人^[16]设计了新型的柱状电池进行原位NMR实验,提高了信噪比从而得到更好的原位谱图,实验中还对 Cu_3P 进行了充放电过程 ^31P NMR谱的原位测试,为原位测试提供了更大的应用空间.

与碳负极材料相比,硅材料有着更大的理论质量比容量和体积比容量,但是其在充放电过程中体积会膨胀到原来的300%左右,从而导致材料从集流体上脱落,容量衰退严重.2009年,Grey课题组^[78]首

次利用原位和非原位 ^7Li NMR技术对硅材料在首圈放电下的结构变化进行了研究.在实验中结合了静态、原位以及MAS NMR实验,利用 ^7Li 和 ^{29}Si NMR谱对硅材料的嵌锂状态进行研究.确定了在首圈放电过程中硅材料的短程结构发生的变化,获得了一些非原位实验无法得到的信息.图3为非原位 ^7Li NMR测试得到的谱图.结果表明,硅负极在首圈放电过程中随着锂的嵌入,首先会形成Si-Si簇和分散的硅原子.随着放电深入Si-Si原子簇粉碎形成分散的硅原子和最终的晶相,逐步形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15+\delta}\text{Si}_4$ 晶相,最终晶相由于过量锂的存在会与电解液反应发生自放电现象,造成锂的脱出使开路电位有所提高.图4为原位 ^7Li NMR谱的相关信息.通过静态静置原位谱可以很好地观测到 $\text{Li}_{15+\delta}\text{Si}_4$ 在 $\delta -10$ 处的化学位移逐渐消失的过程,即过嵌锂态 $\text{Li}_{15+\delta}\text{Si}_4$ 逐渐消失的过程.Key等人^[79]结合对分布函数(pair distribution function, PDF)测试和NMR得到的原位谱对硅材料中的嵌锂机理做了深入研究.

通过 ^{29}Si - ^{29}Si , ^{29}Si - ^7Li 二维谱以及自旋晶格弛豫的测定对硅嵌锂形成的中间相金属化合物进行研究,能够得到更详细结构信息以及粒子传输的动力学信息.Köster等人^[80]对中间相化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 进行了二维谱的研究,通过 ^{29}Si INADEQUATE谱和 ^7Li - ^{29}Si TEDOR谱的测试,可分辨出不同锂位所存在的化学环境.由Li-Si相关可以发现 Si_5 芳香环中的锂位有着很强的屏蔽作用.Kuhn等人^[81]通过 ^7Li 弛豫对其中的锂扩散进行了研究,结果表明多晶态 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 中锂具有较快的跃迁速率,在150 K下跃迁速率约为 10^5 s^{-1} ,425 K下达到 10^9 s^{-1} ,反应活化能低至0.18 eV.通过对其自旋晶格弛豫测量可以看到其准一维跃迁过程.

锡基材料由于其高比容量等优点也备受关注,1997年Idota等人^[82]报道了锡基复合氧化物作为负极材料具有较高的比容量及循环性能.研究中利用 ^7Li NMR对锡基复合氧化物(TCO),Sn和SnO的嵌锂态进行研究,通过不同嵌锂态的化学位移对比发现,TCO中的锂以更高的离子态存在,相比而言,Sn和SnO有着更大的化学位移,即锂形成金属化的倾向更严重.Kazuhiko等人^[83]通过 ^7Li NMR Knight位移和 T_1 弛豫速率的测定,结合原位XRD和TEM测试手段,对锂嵌入SnO和TCO的过程进行了研究,发

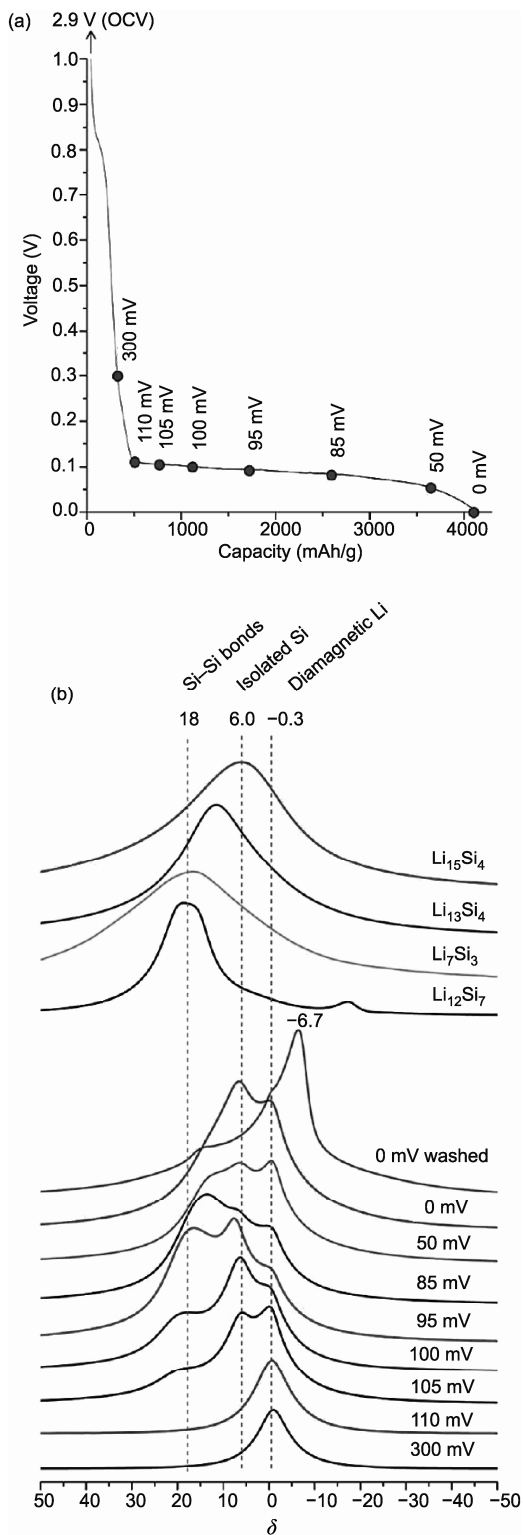


图3 (a) 晶体硅材料的首圈放电曲线; (b) 不同截止电压下测试的非原位 ^7Li NMR 谱与标准物质谱图的对比

Adapted with permission from [17]. Copyright 2009 American Chemical Society

合金相 Li_7Sn_2 具有高度的离子化特性。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有良好的循环性能以及稳定的结构, 也是研究较多的负极材料之一. Wilkening 等人^[84,85]利用 ^7Li NMR 谱对其进行自旋定向回波 (SAE) 和自旋晶格弛豫 (SLR) 参数的测定, 从而研究锂离子在晶格中的嵌入和扩散过程. SLR 实验表明从 $T = 295\text{ K}$ 到 400 K , 锂离子跃迁频率从 1 s^{-1} 增大到 2200 s^{-1} , 即在常温下具有较慢的跃迁频率. 另外 ^7Li NMR 回波实验可以用来测定反应活化能, 如果再与电化学阻抗测试结果进行对比分析, 对研究与理解锂离子在电极材料中的扩散过程亦有很大的帮助.

4 NMR 在固体电解质和固体电解质膜 (SEI) 研究中的应用

4.1 NMR 在固体电解质中的研究

为了提高锂离子电池的安全性能, 采用固体电解质代替易燃易挥发的液体电解质溶液, 开发全固态锂离子电池成为当前锂离子电池研究的热点课题之一. 在众多固体电解质材料中, NASICON 和 Garnet 型无机晶体材料由于室温条件下具有较高的离子导电性, 可忽略的电子电导率, 并可在较大的温度范围内保持结构的稳定性等优点受到关注^[86]. 通过固体 NMR 技术不仅可对这些离子晶体材料进行结构上的研究分析, 还可以定量测定材料中锂离子的扩散系数, 研究离子晶体材料中的锂离子迁移等动力学信息^[87,88].

NASICON 型材料是由一个共价骨架 $[\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$ 构成, 包含一个正八面体的 AO_6 ($\text{A}=\text{Ti}, \text{Zr}$ 或 Ge) 和一个四面体的 PO_4 , 其形成一个 3D 隧道结构和两个分布着导体阳离子的间隙位 (M^1 和 M^2). 对于 NASICON 型材料, 其结构和电化学性质会因材料组成成分变化而发生较大改变, 一般可作为锂离子电解质的材料结构式为 $\text{LiA}_{2-x}^{\text{IV}}\text{A}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ^[86]. Sanz 等人^[89]结合 ^7Li MAS NMR 和阻抗谱对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{R}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 型的一系列掺杂材料 ($\text{R}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 进行了研究, 结果显示, 随着取代的阳离子半径增大, 四极耦合常数增大, 而不对称因子 η 基本保持为 0, 他们通过假设只有一种锂位 (M^1) 时, 计算得到的四极耦合常数要小于实测值, 说明存在着另外一种四极耦合常数接近于 0 的锂位 (M^2), 而且处于该位置的锂离子拥有更高的运动性. 他们还根据分峰拟合, 得到了两种锂位占据

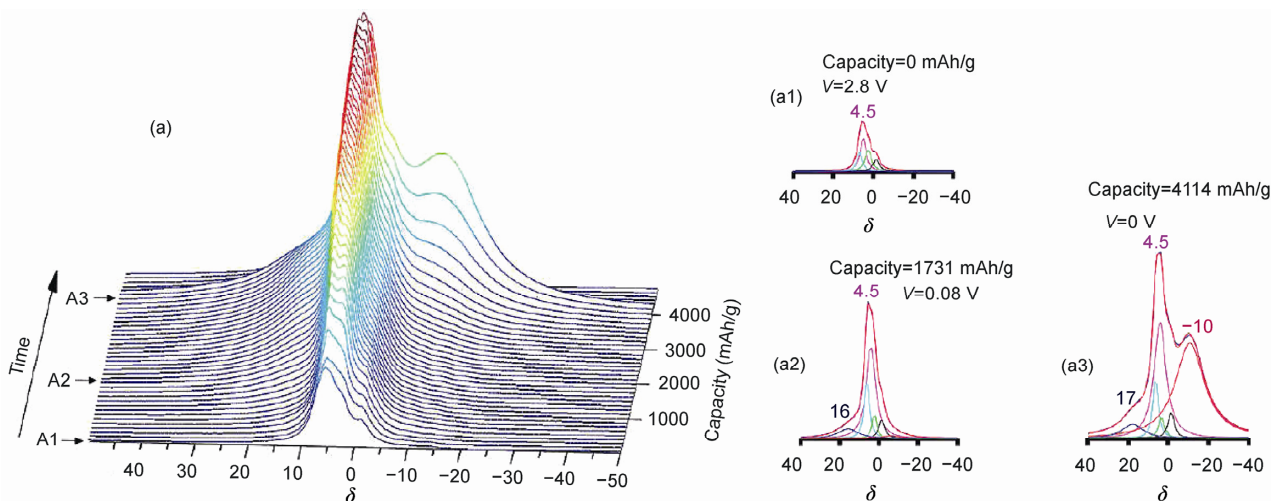


图4 (a) 首圈放电过程中得到的原位 ⁷Li NMR 谱, (a1)~(a3)为特定电压下的去卷积谱

Adapted with permission from [17]. Copyright 2009 American Chemical Society

比值,发现 M² 锂位的百分比近似于掺杂离子替代 Ti 离子的比例.此外,他们还通过测定不同温度下 Li_{1.2}Ti_{1.8}Al_{0.2}(PO₄)₃ 材料的 T₁ 和 T₂ 值,研究了该材料在不同温度下的锂离子运动性,结果显示,当温度在 100~160 K 范围内时, T₂ 数值保持不变,此时锂离子运动性很弱;当温度在 160~210 K 时,锂离子运动性增强, ⁷Li NMR 谱峰线宽变窄;当温度在 260 K 时, T₂⁻¹ 和 T₁⁻¹ 均达到极大值,随即减少,表明此时锂离子运动范围开始扩大.由于掺杂了 Al 的 LiTiPO₄ 类化合物显示出较高的离子导电性,因此该材料在一系列掺杂化合物中引起了广泛的兴趣. Arbi 等人^[90]对 Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.7) 材料进行了结构上的分析,研究了 Al 含量增加对整个材料结构和材料离子导电性的影响, ²⁷Al MAS NMR 谱显示,当 x ≤ 0.2 时,大部分的 Al 掺入 NASICON 结构中,处于八面体 Al₆ 位;而当 x > 0.2 时,通过 NMR 测定他们发现,实际掺入量小于预期值,表明部分 Al 并没有掺入到 NASICON 相中.与 ²⁷Al MAS NMR 谱相对应的 ⁷Li MAS NMR 谱也显示出同样的规律,在 x ≤ 0.2 时,锂离子多位于 NASICON 相中,而 x > 0.2 时,掺入的锂离子值也小于预期值.他们结合 XRD 的结果表明这些未掺入 NASICON 相中的 Al 和 Li 形成了一个包裹着 NASICON 颗粒的无定形的磷酸盐.此外, Sanz 研究组^[91]还通过 NMR 对 NASICON 型 LiZr₂(PO₄)₃ 化合物相转变过程进行了深入研究. LiZr₂(PO₄)₃ 材料的结构在低温和高温状态下分别处于三斜晶系对称和

斜六面体对称,当温度从 22℃ 升到 57℃ 时, ³¹P MAS NMR 谱中的 3 个峰(δ -22.2, -23.6 和 -24.1) 逐渐演变为一个位于 δ -24 处的谱峰,表明了温度上升过程中磷原子占据了斜六面体结构中的一个单独位置. ⁷Li MAS NMR 谱在温度小于 40℃ 和大于 50℃ 时差别很大,表明从三斜晶相到斜六面体相的转变过程中,锂离子的位置发生很大变化.作者还通过测定不同温度条件下的锂离子的 T₁ 值获得了在相转变过程的激发活化能 E_m = 0.43 eV,而通过电子阻抗谱得到的活化能为 E_M = 0.56 eV,两者之间的差异说明锂离子运动存在着关联效应,由公式 E_M = βE_m^[92] 可知,该关联效应 β 值为 0.6.

2005 年, Thangadurai 和 Weppner^[93]发现了一种具有石榴石型(Garnet)结构的锂离子无机固态电解质材料: Li₃La₃M₂O₁₂ (M= Ta, Nb). 该类型材料有着良好的锂离子导电性和较高的分解电压(6 V vs. Li⁺/Li), 在用作全固态锂离子电池的电解质方面表现出很好的应用前景,此类型的材料因此吸引了众多的关注. Kuhn 等人^[87]通过不同温度下自旋晶格弛豫时间 T₁ 测定推算出四方晶系 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 的锂离子自扩散系数 D_{sd}. 首先采用不同温度下测定 T₁ 值并通过一定公式算得锂离子跃迁频率 τ⁻¹, 通过 Nernst-Einstein 和 Einstein-Smoluchowski 方程式的转换^[94], 得到以下方程组即可算得 D_{sd} 值:

$$D_{tr} = H_R \frac{\sigma' K_B T}{Nq^2}, \quad (2)$$

$$D_{tr} = fD_{sd}, \quad (3)$$

$$D_{sd} = \frac{a^2}{6\tau}, \quad (4)$$

$$\tau = H_R f \frac{6K_B T}{Nq^2 a^2} \cdot \sigma'. \quad (5)$$

上述方程组中, D_{tr} 为示踪扩散常数, q 为锂离子所带电荷数, N 为带电粒子密度数, σ' 数值等于直流电导率 σ'_{dc} , K_B 为波尔兹曼常数, T 为温度, f 反映带电粒子的相关运动程度, 取值 0~1, 对于不相关运动值设为 1.

H_R 哈文(Haven)系数, 作为简单估算, H_R 假设为 1. 通过 ^7Li SLR NMR 变温实验, 可以得到锂离子跃迁频率 τ^{-1} 约为 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 进而推算出 D_{sd} 值为 $1.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 化合物有四方晶相和立方晶相两种结构形态, Buschmann 等人^[95]同时研究了这两种晶相的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 材料, 对于立方晶相结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 材料, 掺入少量的 Al 有利于立方相结构稳定, ^{27}Al MAS NMR 表明经烧结后, 样品中的 LaAlO_3 大量减少, 同时处于四面体位的 Al 量有所增加. 对比烧结前后的立方晶相结构 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其锂离子导电性增加了两个数量级, 因此由 ^{27}Al NMR 谱的变化可知, 在该过程中 LaAlO_3 起到了一个前驱体的作用而烧结过程则会增加立方晶系 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中 Al 的含量. 与 Kuhn 等人采用的方法一样, Buschmann 等人也计算了立方晶相和四面体晶相这两种结构材料的活化能, 分别为 0.34 和 0.49 eV (Kuhn 等人所测为 0.50 eV), 而由电子阻抗谱所测的锂离子电导率, 四方晶相材料所测值比立方晶相低了两个数量级. 可见应用 SLR NMR 谱对锂离子扩散性的性能测试与电子阻抗谱的结果相一致.

4.2 NMR 在固体电解质界面膜(SEI)的研究

锂离子电池在首次充/放电过程中, 通常在正、负极表面会有一层钝化膜生成. 这层膜一般被称为固体电解质界面膜(SEI). SEI 膜一般由电解质液的分解产物构成, 它对锂离子是导通的而对电子是绝缘的. 完整的 SEI 膜可以防止溶剂分子的共嵌入及电解质的进一步分解, 进而深刻影响着锂离子电池的循环性能和使用寿命. 由于基于固体核磁共振技术在锂离子电池材料上的成功运用, 近些年来固体 NMR 也开始被逐渐应用于 SEI 膜的研究, 并取得了一定初

步进展. Wang 等人^[96]最先采用 ^7Li NMR 对正极上的 SEI 膜进行了研究, 发现与负极 SEI 层类似, 谱图中表现出的是没有多少特征性的信号, 并很难与活性物质中的 Li 信号相区分. Ménétrier 等人^[97]将 Li_2CO_3 掺入 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 材料中, 作为对照用来检测 SEI 的组成及影响 SEI 膜的因素, 使用的检测手段分别为 ^7Li 和 ^1H MAS NMR. 他们将 Li_2CO_3 和活性材料通过不同方式混合, 并将其在有饱和水分的空气中放置, 结果发现: 随着 Li_2CO_3 与正极材料亲和度(Affinity)的升高, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 材料对 Li_2CO_3 的峰形影响也越来越大, 峰形变高变宽, T_1 也迅速减小. 由于 LiOH 和 Li_2CO_3 化学位移相近, 在 ^7Li NMR 中无法区分, 通过 ^1H MAS NMR 对 SEI 膜进行了进一步研究. ^1H NMR 谱表明水合处理的材料上存在 LiOH , 研究还发现, 在未循环的材料上, SEI 膜的主要组分为无机盐, 而经过充放电循环了一段时间的材料, 其 SEI 膜含有更多的有机物质.

组成 SEI 膜的锂盐组分复杂多样, 含有诸如 LiOH , Li_2CO_3 , Li_2O , LiF 和各种烷氧锂盐 ROCO_2Li 等. 为了更全面了解这些组分, Meyer 等人^[98]运用 ^7Li 和 ^{19}F NMR 对 SEI 膜进行了研究. 研究的体系是以 LiCoO_2 为正极, 碳材料为负极的全电池, 同时考察了正负极上的 SEI 膜. 在完全放电后的 LiCoO_2 电极, ^7Li 谱显示有部分锂并没有完全嵌入到正极中, 该部分损失的 Li 分别进入到正负极表面的 SEI 膜中. 通过 PVDF 作为校正标准, 可计算出在负极上生成的 LiF 的量远多于在正极上的量, 并确定在正极上生成的 LiF 量与电池的循环次数及 Li 的损失有着明显的相关. 对于 SEI 膜, 一般认为它有一定的厚度且组分分布不同, 如靠近电极的一侧和电解液接触的一侧, SEI 膜的成分是不同的, Dupré 等人^[99]应用 ^7Li MAS NMR 对电极表面的物质与电极本身活性物质间的相互作用进行了探讨, 并运用弛豫时间机理对表面层厚度的增加及活性物质对表面层影响作了描述. ^7Li NMR 谱表明, 表面含锂的物质与电极活性物质是以化学键相连的, 而不是起初所认为的物理吸附, 并且有来自顺磁性的活性物质的强烈偶极作用. 此外弛豫时间曲线可以用一个伸展系数 β 来表示, 伸展系数可以反应在表面相中锂离子的分布, 这种分布是从与活性物质相近的内层到表面层上. 从所制材料样品中检测到的 T_1^* 值和 β 系数与在活性物质上增长的表面层相吻合: T_1^* 值增加、 β 值减小意味着顺磁性物

质对弛豫时间 T_1 的影响减少,而与此对应的是表面的厚度在增加。

相对于正极上的 SEI 膜,负极上的 SEI 膜更厚且更容易被检测,但膜的组成与结构将更为复杂。并且常见的负极材料如碳、硅材料,由于电极与其表面的 SEI 膜没有强烈的相互作用,使得使用固体核磁共振测量得到的 Li 谱常常集中在 0 附近,因此对此类 SEI 膜的定性分析十分困难因而研究相对较少。然而采用非锂核,如 ^{13}C , ^{18}O , ^{19}F 和 ^{31}P 等作为探针来开展研究,可以得到一些相关信息。例如 Leifer 等人^[100]通过 ^{13}C 同位素富积电解液中的溶剂碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC),利用 ^{13}C MAS NMR 谱对碳电极表面的 SEI 膜中的有机成分进行了分析,该方法通过富积有机溶剂中的 ^{13}C 核,提高了 ^{13}C MAS NMR 谱的灵敏度,分析得出在充放电过程后负极 SEI 膜中存在着来自有机溶剂中的羰基碳,为拓展固体核磁共振研究负极 SEI 膜上做出了有益的探索。 ^{13}C NMR 谱表明碳氧双键在充放电过程中已经断裂,推断可能是受到了亲核基团诸如烷氧基、乙酰基、含氟离子等的攻击。由于缺乏更多的信息,无法得到有机溶剂在电化学过程中具体的分解过程。最近我们课题组通过在阻燃添加剂上加入易于成膜的双键官能团,可将含磷的组分引入到 SEI 膜中,这样利用 ^{31}P 对环境的高敏感性,可探知在 SEI 所生成的碎片及其反应产物^[101]。

总之,考虑到在研究 SEI 膜的过程中,固体核磁共振技术的无损定量定性分析的功能是其他仪器所不具备的优势,FTIR 无法获得定量信息,XPS 可能损坏样品或者产生不必要的副反应。虽然 ^6Li MAS NMR 谱难以分辨抗磁性锂盐,限制了其在 SEI 膜研究中的应用,但是随着一些新技术新方法的应用,特别是原位技术,将为 SEI 层的研究提供很多有用的信息。

5 结语和展望

综上所述,通过锂离子电池电极/电解质材料的固体核磁共振研究,可获取材料的结构,锂离子迁移动力学以及充放电过程中结构变化的信息,为理解锂离子电池中材料结构与性能的关系,电极充放电反应机理等提供重要的信息,是锂离子电池研究中重要的研究手段。目前随着固体核磁共振技术的进一步提升,如超高转速转子(转速 > 80 kHz),可变温、变压与可控气氛探头技术及其高效脉冲序列的发展提升了固体 NMR 在锂离子电池材料研究上的应用前景,多种 NMR 技术包含弛豫时间测定、自旋回波、二维相关谱与理论谱的模拟计算等已被广泛用于电极/电解质材料的相关研究中,今后多种谱学技术结合分析,尤其是固体核磁共振谱与衍射技术(如 X 射线衍射、中子衍射),X 射线吸收谱技术(XAS)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等结构表征手段相结合,可以帮助我们深入认识与了解锂离子电池电极/电解质材料中的微观结构及其性能影响参数,为新材料的开发研究提供理论支持。另外,发展原位电化学固体核磁共振技术及其相关的显微成像技术将是这一研究领域的重点,原位电化学固体核磁共振技术的应用,可获得实时及其动态条件的 NMR 谱,对于理解锂离子电池电极反应机理,尤其是获取有关不稳定的中间态产物的信息及其避免非原位谱中所受到的外界因素干扰是非常重要的。核磁共振成像技术可以提供电极与电池内部物种分布及其变化的信息^[102-104],尤其对于分析及其监控锂离子电池这样一个“浓差型电池”的电极过程至关重要,例如,在不同电流工作条件下,其在电极膜或电极材料内部离子的分布及其转化与电池性能的变化密切相关。核磁共振成像将有助于分析了解电极的工作状况(如锂离子浓度在电极表面与电极材料内部分布的均匀性),进而更加直观可靠地分析出电极性能衰退的原因。

参考文献

- 1 Padhi A, Nanjundaswamy K, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1188-1194
- 2 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496-499
- 3 Armand M, Michot C, Ravet N, et al. Lithium insertion electrode materials based on orthosilicate derivatives. United States Patent, 6085015, 2000-7-4
- 4 Amine K. Active material for lithium batteries. United States Patent, 2002/0039681 A1, 2002-4-4

- 5 Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*, 2004, 104: 4271–4302
- 6 Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J-M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- 7 Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430
- 8 Gong Z, Yang Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3223–3242
- 9 Grey C P, Lee Y J. Lithium MAS NMR studies of cathode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Sci*, 2003, 5: 883–894
- 10 张忠如, 杨勇, 刘汉三. 锂离子电池电极材料固体核磁共振研究进展. *化学进展*, 2003, 15: 18–24
- 11 Grey C P, Dupre N. NMR Studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2004, 104: 4493–4512
- 12 Andrew E R, Bradbury A, Eades R G. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, 1958, 182: 1659
- 13 Lowe I. Free induction decays of rotating solids. *Phys Rev Lett*, 1959, 2: 285–287
- 14 Carlier D, Ménétrier M, Grey C, et al. Understanding the NMR shifts in paramagnetic transition metal oxides using density functional theory calculations. *Phys Rev B*, 2003, 67: 174103
- 15 Kim J, Middlemiss D S, Chernova N A, et al. Linking local environments and hyperfine shifts: A combined experimental and theoretical ^{31}P and ^7Li solid-state NMR study of paramagnetic Fe(III) phosphates. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16825–16840
- 16 Poli F, Kshetrimayum J S, Monconduit L, et al. New cell design for *in-situ* NMR studies of lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 1293–1295
- 17 Key B, Bhattacharyya R, Morcrette M, et al. Real-Time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9239–9249
- 18 Letellier M, Chevallier F, Clinard C, et al. The first *in situ* ^7Li nuclear magnetic resonance study of lithium insertion in hard-carbon anode materials for Li-ion batteries. *J Chem Phys*, 2003, 118: 6038–6045
- 19 Gerald II R E, Johnson C S, Rathke J W, et al. ^7Li NMR study of intercalated lithium in curved carbon lattices. *J Power Sources*, 2000, 89: 237–243
- 20 Knight W. Nuclear magnetic resonance shift in metals. *Phys Rev*, 1949, 76: 1259–1260
- 21 Armstrong A R, Dupre N, Paterson A J, et al. Combined neutron diffraction, NMR, and electrochemical investigation of the layered-to-spinel transformation in LiMnO_2 . *Chem Mater*, 2004, 16: 3106–3118
- 22 Clément R J, Pell A J, Middlemiss D S, et al. Spin-transfer pathways in paramagnetic lithium transition-metal phosphates from combined broadband isotropic solid-state MAS NMR spectroscopy and DFT calculations. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17178–17185
- 23 Middlemiss D S, Ilott A J, Clément R J, et al. Density functional theory-based bond pathway decompositions of hyperfine shifts: Equipping solid-state NMR to characterize atomic environments in paramagnetic materials. *Chem Mater*, 2013, 25: 1723–1734
- 24 Castets A, Carlier D, Boucher F, et al. Multinuclear NMR study of the $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ and $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ homeotypic phases and first principles calculations. *Electrode Mater*, 2011
- 25 Castets A, Carlier D, Zhang Y, et al. Multinuclear NMR and DFT calculations on the $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ and $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ homeotypic phases. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 16234–16241
- 26 Zhang Y, Castets A, Carlier D, et al. Simulation of NMR Fermi contact shifts for Lithium battery materials: The need for an efficient hybrid functional approach. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 17393–17402
- 27 Tucker M C, Doeff M M, Richardson T J, et al. ^7Li and ^{31}P magic angle spinning nuclear magnetic resonance of LiFePO_4 -type materials. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5: A95–A98
- 28 Tucker M C, Doeff M M, Richardson T J, et al. Hyperfine fields at the Li site in LiFePO_4 -type olivine materials for lithium rechargeable batteries: A ^7Li MAS NMR and SQUID study. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3832–3833
- 29 Verhoeven V, de Schepper I, Nachtegaal G, et al. Lithium dynamics in LiMn_2O_4 probed directly by two-dimensional ^7Li NMR. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 4314–4317
- 30 Davis L J M, Ellis B L, Ramesh T N, et al. ^6Li 1D EXSY NMR spectroscopy: A new tool for studying lithium dynamics in paramagnetic materials applied to monoclinic $\text{Li}_2\text{VPO}_4\text{F}$. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22603–22608
- 31 Cahill L, Iriyama Y, Nazar L, et al. Synthesis of $\text{Li}_4\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ and $^6,^7\text{Li}$ NMR studies of its lithium ion dynamics. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4340–4346
- 32 Davis L, Heinmaa I, Goward G. Study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ using ^6Li VT and 2D exchange MAS NMR spectroscopy. *Chem Mater*, 2009, 22: 769–775
- 33 Cahill L S, Chapman R P, Britten J F, et al. ^7Li NMR and two-dimensional exchange study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7171–7177
- 34 Cahill L S, Chapman R P, Kirby C W, et al. The challenge of paramagnetism in two-dimensional $^{6,7}\text{Li}$ exchange NMR. *Appl Magn Reson*, 2007, 32: 565–581
- 35 Menétrier M, Saadouni I, Levasseur S, et al. The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : Electronic properties and ^7Li NMR study. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1135–1140

- 36 Siegel R, Hirschinger J, Carlier D, et al. ^{59}Co and $^{6,7}\text{Li}$ MAS NMR in polytypes O2 and O3 of LiCoO_2 . *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4166–4174
- 37 Bréger J, Dupré N, Chupas P J, et al. Short- and long-range order in the positive electrode material, $\text{Li}(\text{NiMn})_{0.5}\text{O}_2$: A joint X-ray and neutron diffraction, pair distribution function analysis and NMR study. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7529–7537
- 38 Yoon W-S, Iannopollo S, Grey C P, et al. Local structure and cation ordering in O3 lithium nickel manganese oxides with stoichiometry $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}]\text{O}_2$ NMR studies and first principles calculations. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A167–A171
- 39 Yoon W-S, Grey C P, Balasubramanian M, et al. Combined NMR and XAS study on local environments and electronic structures of electrochemically Li-ion deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode system. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A53
- 40 Cahill L S, Yin S C, Samoson A, et al. ^6Li NMR studies of cation disorder and transition metal ordering in $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ using ultrafast magic angle spinning. *Chem Mater*, 2005, 17: 6560–6566
- 41 Lee Y J, Eng C, Grey C P. ^6Li magic angle spinning NMR study of the cathode material $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: The effect of Ni doping on the Local structure during charging. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A249–A257
- 42 Lee Y J, Park S-H, Eng C, et al. Cation ordering and electrochemical properties of the cathode materials $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $0 < x \leq 0.5$: A ^6Li magic-angle spinning NMR spectroscopy and diffraction study. *Chem Mater*, 2001, 14: 194–205
- 43 Lee Y J, Grey C P. Determining the lithium local environments in the lithium manganates $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and Li_2MnO_3 by analysis of the ^6Li MAS NMR spinning sideband manifolds. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3576–3582
- 44 Pan C, Lee Y J, Amundsen B, et al. ^6Li MAS NMR studies of the local structure and electrochemical properties of Cr-doped lithium manganese and lithium cobalt oxide cathode materials for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2002, 14: 2289–2299
- 45 Lee Y J, Grey C P. ^6Li Magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the cathode materials $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-x}$ the effect of local structure on the electrochemical properties. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A103–A114
- 46 Lee Y J, Wang F, Mukerjee S, et al. ^6Li and ^7Li Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance and *in situ* X-Ray diffraction studies of the charging and discharging of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ at 4 V. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 803–812
- 47 Davis L J M, Heinmaa I, Goward G R. Study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ using ^6Li VT and 2D exchange MAS NMR spectroscopy. *Chem Mater*, 2010, 22: 769–775
- 48 Makimura Y, Cahill L S, Iriyama Y, et al. Layered lithium vanadium fluorophosphate, $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ a 4 V class positive electrode material for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2008, 20: 4240–4248
- 49 Davis L J M, Goward G R. Differentiating lithium ion hopping rates in vanadium phosphate versus vanadium fluorophosphate structures using 1D ^6Li selective inversion NMR. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 7981–7992
- 50 郝小罡, 刘子庚, 龚正良, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的原位 XRD 及固体核磁共振研究. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 38–46
- 51 Arroyo-deDompablo M E, Dominko R, Gallardo-Amores J M, et al. On the energetic stability and electrochemistry of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ polymorphs. *Chem Mater*, 2008, 20: 5574–5584
- 52 Mali G, Meden A, Dominko R. ^6Li MAS NMR spectroscopy and first-principles calculations as a combined tool for the investigation of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ polymorphs. *Chem Commun*, 2010, 46: 3306–3308
- 53 Armstrong A R, Kuganathan N, Islam M S, et al. Structure and lithium transport pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathodes for lithium batteries. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13031–13035
- 54 Mali G, Sirisopanaporn C, Masquelier C, et al. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs probed by ^6Li MAS NMR and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Chem Mater*, 2011, 23: 2735–2744
- 55 Chen R, Heinzmann R, Mangold S, et al. Structural evolution of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.2, 0.5, 1$) cathode materials for Li-ion batteries upon electrochemical cycling. *J Phys Chem C*, 2012, 117: 884–893
- 56 程琥, 刘子庚, 李益孝, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 固体核磁共振谱研究. *电化学*, 2010, 16: 296–299
- 57 Yamakawa N, Jiang M, Grey C P. Investigation of the conversion reaction mechanisms for binary copper(II) compounds by solid-state NMR spectroscopy and X-ray diffraction. *Chem Mater*, 2009, 21: 3162–3176
- 58 Yamakawa N, Jiang M, Key B, et al. Identifying the local structures formed during lithiation of the conversion material, iron fluoride, in a Li ion battery: A solid-state NMR, X-ray diffraction, and pair distribution function analysis study. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10525–10536
- 59 钟贵明. 固体核磁共振技术在电化学能源材料研究中的应用. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2013
- 60 Conard J, Estrade H. Résonance magnétique nucléaire du lithium interstitiel dans le graphite. *Mater Sci Eng*, 1977, 31: 173–176
- 61 Mori Y, Iriyama T, Hashimoto T, et al. Lithium doping/undoping in disordered coke carbons. *J Power Sources*, 1995, 56: 205–208
- 62 Tatsumi K, Kawamura T, Higuchi S, et al. Anode characteristics of non-graphitizable carbon fibers for rechargeable lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1997, 68: 263–266

- 63 Nakagavva Y, Wang S, Matsumura Y, et al. ^7Li -NMR study of lithium charged in carbon electrode. *Synth Met*, 1997, 85: 1363–1364
- 64 Yoshio M, Wang H, Fukuda K, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1245–1250
- 65 Zaghbi K, Tatsumi K, Sawada Y, et al. ^7Li NMR of well graphitized vapor grown carbon fibers and natural graphite negative electrodes of rechargeable lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 2784–2793
- 66 Tatsumi K, Akai T, Imamura T, et al. ^7Li -nuclear magnetic resonance observation of lithium insertion into mesocarbon microbeads. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1923–1930
- 67 Hayes S E, Guidotti R A, Even W R, et al. ^7Li solid-state nuclear magnetic resonance as a probe of lithium species in microporous carbon anodes. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 3866–3876
- 68 Yamazaki S, Hashimoto T, Iriyama T, et al. Study of the states of Li doped in carbons as an anode of LiB by ^7Li NMR spectroscopy. *J Mol Struct*, 1998, 441: 165–171
- 69 Dai Y, Wang Y, Eshkenazi V, et al. Lithium-7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium insertion in hard carbon. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1179–1183
- 70 Tatsumi K, Conard J, Nakahara M, et al. ^7Li NMR studies on a lithiated non-graphitizable carbon fibre at low temperatures. *Chem Commun*, 1997, 687–688
- 71 Tatsumi K, Conard J, Nakahara M, et al. Low temperature ^7Li -NMR investigations on lithium inserted into carbon anodes for rechargeable lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 397–400
- 72 Saito Y, Kataoka H, Nakai K, et al. Determination of diffusion rate and accommodation state of Li in mesophase carbon for anode materials by NMR spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4008–4012
- 73 Fujimoto H, Mabuchi A, Tokumitsu K, et al. ^7Li nuclear magnetic resonance studies of hard carbon and graphite/hard carbon hybrid anode for Li-ion battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 1365–1370
- 74 Gerald, Sanchez J, Johnson C S, et al. *In situ* nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 8269
- 75 Letellier M, Chevallier F, Béguin F, et al. The first *in situ* ^7Li NMR study of the reversible lithium insertion mechanism in disorganised carbons. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65: 245–251
- 76 Letellier M, Chevallier F, Béguin F. *In situ* ^7Li NMR during lithium electrochemical insertion into graphite and a carbon/carbon composite. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67: 1228–1232
- 77 Letellier M, Chevallier F, Morcrette M. *In situ* ^7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite; 1st cycle. *Carbon*, 2007, 45: 1025–1034
- 78 Key B, Bhattacharyya R, Morcrette M, et al. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9239–9249
- 79 Key B, Morcrette M, Tarascon J-M, et al. Pair distribution function analysis and solid state NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: Understanding the (de)lithiation mechanisms. *J Am Ceram Soc*, 2011, 133: 503–512
- 80 Köster T K J, Salager E, Morris A J, et al. Resolving the different silicon clusters in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ by ^{29}Si and $^6,7\text{Li}$ solid-state NMR spectroscopy. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12591–12594
- 81 Kuhn A, Sreeraj P, Pottgen R, et al. Li ion diffusion in the anode material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Ultrafast quasi-1D diffusion and two distinct fast 3D jump processes separately revealed by ^7Li NMR relaxometry. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11018–11021
- 82 Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, 276: 1395–1397
- 83 Kazuhiko F, Keizou O, Yasushi M, et al. Solid ^7Li -NMR and *in situ* XRD studies of the insertion reaction of lithium with tin oxide and tin-based amorphous composite oxide. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 3519
- 84 Wilkening M, Amade R, Iwaniak W, et al. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ —A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1239–1246
- 85 Wilkening M, Iwaniak W, Heine J, et al. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) measured by ^7Li solid state NMR. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 6199–6202
- 86 Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 911–916
- 87 Kuhn A, Narayanan S, Spencer L, et al. Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced ^7Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. *Phys Rev B*, 2011, 83: 094302
- 88 Kuhn A, Epp V, Schmidt G, et al. Spin-alignment echo NMR: Probing Li^+ hopping motion in the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-type tetragonal structure. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24: 035901
- 89 Arbi K, Lazarraga M G, Ben Hassen Chehimi D, et al. Lithium mobility in $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{R}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ compounds (R = Al, Ga, Sc, In) as followed by NMR and impedance spectroscopy. *Chem Mater*, 2003, 16: 255–262

- 90 Arbi K, Mandal S, Rojo J M, et al. Dependence of ionic conductivity on composition of fast ionic conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A parallel NMR and electric impedance study. *Chem Mater*, 2002, 14: 1091–1097
- 91 Arbi K, Ayadi-Trabelsi M, Sanz J. Li mobility in triclinic and rhombohedral phases of the Nasicon-type compound $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ as deduced from NMR spectroscopy. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2985–2990
- 92 Ngai K L. Analysis of NMR and conductivity-relaxation measurements in glassy $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ fast-ion conductors. *Phys Rev B*, 1993, 48: 13481–13485
- 93 Thangadurai V, Weppner W. $\text{Li}_6\text{AlA}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A= Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88: 411–418
- 94 Wilkening M, Kuhn A, Heitjans P. Atomic-scale measurement of ultraslow Li motions in glassy $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ by two-time ^6Li spin-alignment echo NMR correlation spectroscopy. *Phys Rev B*, 2008, 78: 054303
- 95 Buschmann H, Dölle J, Berendts S, et al. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ”. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 19378–19392
- 96 Wang Y, Guo X, Greenbaum S, et al. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: A ^7Li nuclear magnetic resonance study. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: A68–A70
- 97 Ménétrier M, Vaysse C, Croguennec L, et al. ^7Li and ^1H MAS NMR observation of interphase layers on lithium nickel oxide based positive electrodes of lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A140–A143
- 98 Meyer B M, Leifer N, Sakamoto S, et al. High field multinuclear NMR investigation of the SEI layer in lithium rechargeable batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: A145–A148
- 99 Dupré N, Martin J-F, Guyomard D, et al. Detection of surface layers using ^7Li MAS NMR. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4266–4273
- 100 Leifer N, Smart M, Prakash G, et al. ^{13}C solid state NMR suggests unusual breakdown products in SEI formation on lithium ion electrodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A471–A480
- 101 Chen S, Zhong G, Cao X, et al. An approach to probe solid electrolyte interface on Si anode by ^{31}P MAS NMR. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2: A115–A117
- 102 Blanc F dr, Leskes M, Grey C P. *In situ* solid-state NMR spectroscopy of electrochemical cells: Batteries, supercapacitors, and fuel cells. *Acc Chem Res*, 2013, 1952–1963
- 103 Chandrashekar S, Trease N M, Chang H J, et al. ^7Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nat Mater*, 2012, 11: 311–315
- 104 Tang J A, Zhong G, Dugar S, et al. Solid-state STRAFI NMR probe for material imaging of quadrupolar nuclei. *J Magn Reson*, 2012, 225: 93–101

Solid-state NMR study of electrode/electrolyte materials for lithium-ion batteries

ZHONG GuiMing, HOU Xu, CHEN ShouShun & YANG Yong

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Solid state NMR can probe the surrounding chemical environment of nucleus in the solid materials, which is a useful characterization tool for studying the local structure informations. Through high magic angle spinning (MAS) $^{6,7}\text{Li}$ NMR, 2D $^{6,7}\text{Li}$ EXSY spectra and the testing of T_1 , T_2 , we can analyze the microstructures of batteries electrode/electrolyte materials and the dynamics of lithium ions, therefor understand the structure evolution of cathode/anode materials over charge/discharge process, which provides a theoretical support for the design and development of electrode/electrolyte materials for lithium-ion batteries. In this paper, we review the recent development and application of solid state NMR techniques in the study of cathode/anode, solid electrolyte materials and solid electrolyte interface film.

lithium-ion battery, Fermi contact shift, paramagnetic materials, solid electrolyte, SEI film, solid state NMR

doi: 10.1360/972013-878