

DOI: 10.13208/j.electrochem.151246

Artical ID:1006-3471(2016)03-0231-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(3): 231-243

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 锂/钠离子电池材料的固体核磁共振研究进展

钟贵明<sup>1</sup>, 刘子庚<sup>1,2</sup>, 王大为<sup>1,3</sup>, 李琦<sup>1</sup>, 傅日强<sup>4</sup>, 杨勇<sup>1\*</sup>

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 化学与化工学院化学系, 福建 厦门 361005; 2. 剑桥大学化学系, 英国 剑桥 CB21EW; 3. 布鲁克海文国家实验室可持续技术部, 美国 纽约 11973; 4. 美国国家高磁场实验室, 美国 塔拉哈西 32310)

**摘要:** 固体核磁共振技术是一种定量分析固体材料结构与组成的强有力手段, 结合固体核磁共振和常规X-射线衍射(XRD)、X-射线吸收谱(XAS)等表征方法可对锂/钠离子电池材料在电化学反应中的结构演化过程进行全面的分析. 例如通过固体核磁共振研究, 可获得不同合成与修饰条件下, 锂/钠离子电池电极和电解质材料体相以及电极/电解质界面层的化学组成、局域结构和离子扩散动力学等信息, 为高性能电池材料的设计和研发提供重要的基础数据. 本文结合作者课题组的研究工作, 综述了近三年来国内外固体核磁共振技术在锂/钠离子电池电极、电解质材料以及固体电解质界面膜(SEI)研究中的应用和进展.

**关键词:** 固体核磁共振; 局域结构; 锂离子电池; 钠离子电池; 构效关系

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

当前全球对清洁能源的需求越来越高, 在满足人们对能源迫切需求的同时, 如何减少碳基燃料如煤、石油等的用量以及降低CO<sub>2</sub>排放量已成为驱动可再生能源生产和能源储存新技术发展的原动力<sup>[1-2]</sup>. 目前, 电化学能源体系中, 作为新能源汽车动力电源的锂离子电池和有望作为规模化储能电池的钠离子电池是其中的研究热点, 而电池材料是研究的核心问题之一. 如何发展具有高比能量、高比功率、安全可靠和成本低廉的电化学储能材料不仅涉及新型电池材料的设计和制备, 而且材料的结构分析、反应机理等基础研究对应用与发展新型电化学储能材料至关重要, 尤其是电池材料的构效关系和衰减机理等基础研究将为优化电池性能起到非常关键的作用.

电池材料的长程有序结构一般可通过X-射线衍射等衍射方法获得, 但是衍射方法对轻元素如H、C、O、F、Li、Na等不敏感, 无法准确测定其空间占位与分布等信息. 大量的研究表明, 锂/钠离子电池材料的局域结构尤其是离子排布的有序性是影响材料循环性能和倍率性能的关键因素. 目前, 表

征材料局域结构的方法主要有X-射线吸收谱(XAS), 对密度分布函数(Pair Distribution Function, PDF)和固体核磁共振(NMR)等技术. XAS和PDF技术需要在同步辐射源下运行, 而固体NMR技术具有对样品无损和定量、原位分析等优点, 并且还可获取固体材料的离子扩散/迁移动力学信息, 是目前在固体材料特别是非晶态材料和轻元素周围的局域结构和离子扩散动力学研究中非常有效且便利的一种表征方法. 近年来, 固体NMR技术已被广泛应用于电化学储能体系包括锂/钠离子电池、燃料电池和超级电容器的研究中, 在定量分析电池材料的微观结构、电化学过程、离子传输过程、离子扩散速率测定等研究中发挥了至关重要的作用, 为深入了解各种电化学储能体系反应机理和性能变化提供了强有力的实验和理论支撑<sup>[3-4]</sup>.

## 1 固体NMR原理及其方法简介

在固体NMR体系中, 核自旋主要受到以下几种体系的内部相互作用: 偶极-偶极相互作用, 化学屏蔽作用和核电四极矩作用. 相比液体体系, 在固体材料中由于结构相对刚性且具有很强的内部相

收稿日期: 2016-01-13, 修订日期: 2016-03-07 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金重点项目(No. 21233004)、国家自然科学基金项目(No. 21473148)和海外及港澳学者合作研究基金(No. 21428303)资助

互作用,导致固体材料的NMR谱谱线宽化,因此当测试条件和液体一致时(如采用相同脉冲激发信号),固体样品难以获得高分辨NMR谱图.魔角旋转(Magic Angle Spinning, MAS)技术是目前应用最广泛的一种获取高分辨固体NMR谱的技术,它通过将样品与静磁场 $B_0$ 成 $54.74^\circ$ 的角度高速旋转,可部分或完全平均化固体中上述相互作用,从而获得高分辨固体NMR谱图.在固体MAS NMR谱中,当MAS转速小于相互作用强度时,NMR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)峰,旋转边带的峰强与相互作用强度相关,同样的转速下,旋转边带峰强度随相互作用强度增强.旋转边带的产生使固体MAS NMR谱的解析更加复杂,一般通过不同转速谱图对比,辨别出各向同性谱峰(Isotropic Peaks)和旋转边带,通过更高MAS条件和相位调制边带分离技术(Phase-Adjusted Sideband Separation, PASS)<sup>[5]</sup>等方法减弱或分离旋转边带信号也是目前的常用方法.目前商业化的0.7 mm(转子外径)固体MAS NMR探头最高转速能够达到110 kHz,已可消除绝大部分的固体内部相互作用.

在锂/钠离子电池材料的固体NMR表征中,一般选择 $^6\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 和 $^{31}\text{P}$ 等作为测定核,表征这些核周围的局域结构信息.其中,除了前述的三种内部相互作用外,通常锂/钠离子电池正极材料常含有过渡金属离子,由于过渡金属离子具有顺磁性(不成对电子),造成谱线的急剧增宽和位移,其中引起的NMR信号位移称为费米接触位移(Fermi Contact Shift),费米接触位移可达到几百乃至几万ppm,使锂/钠离子电池正极材料的NMR谱峰信号显著区别于抗磁性材料( $^6\text{Li}$ 和 $^{23}\text{Na}$ 化学位移范围约为 $-20 \sim 20$  ppm),费米接触位移直接反映了材料中不成对电子的数量、局域空间结构(键长和键角等)等结构信息<sup>[3-4]</sup>.此外,过渡金属离子上的电子自旋与核偶极之间产生电子-核偶极相互作用,其由于电子磁矩比核磁矩大的多,相比核偶极-偶极相互作用强得多,为减小电子-核偶极相互作用引起的谱线增宽和旋转边带强度,锂/钠离子电池正极材料的固体NMR谱需要在更高MAS转速(大于25 kHz)下才能获得具有良好分辨率的NMR谱图.电子-核偶极相互作用强度随磁场强度线性增强,因此顺磁性材料在较低磁场下易获得高分辨谱图,由于电子-核偶极相互作用强度与电子和核磁矩的间距

三次方成反比,因此,通过对比旋转边带强度可区别与过渡离子不同距离的锂/钠位等.这里一般将不成对电子引起的费米接触作用和电子-核偶极相互作用统称为超精细相互作用,产生的位移称为超精细化学位移.在锂/钠离子电池正极材料的固体核磁共振实验中,一般通过自旋回波脉冲方法可获得基线平整的谱图.对于非常宽的NMR谱图(如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的 $^{31}\text{P}$  NMR谱图<sup>[6]</sup>),则需要通过Spin-Echo Mapping的方法<sup>[7]</sup>获取样品的定量信息.

锂/钠离子电池负极材料一般具有一定的导电性(导电电子),因此在原子核上产生一个“额外”的有效磁场,引起的位移称为奈特位移(Knight Shift),奈特位移不受温度影响,值可达几百至上千ppm.在负极材料的充放电过程中,常形成不稳定的短寿命中间产物或者不稳定结构,通过原位固体NMR技术可以更好地理解电极材料在充放电过程中的变化.但由于研究电池中有电流通过,样品不能进行MAS旋转,导致获得的NMR谱峰产生一定的宽化,但是在负极材料的NMR研究中,由于不同放电深度生成的不同合金产物的 $^7\text{Li}$ 和 $^{23}\text{Na}$ 奈特位移区别较大(如 $\text{Si}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Ge}$ 材料<sup>[9]</sup>),负极材料的电化学原位NMR谱图可较清晰地定量表征材料的充放电过程和生成的反应产物.

在锂/钠离子电池固态电解质材料的研究中,微观离子动力学包括离子传输路径和扩散系数的研究将为理解并改进固态电解质材料的离子电导率提供重要的理论依据.NMR谱峰线宽和弛豫时间反映了原子运动信息,通过在不同温度下测定锂/钠离子的自旋-晶格弛豫速率( $R_1 = 1/T_1$ ,  $T_1$ 为自旋-晶格弛豫时间)或自旋-自旋弛豫速率( $R_2 = 1/T_2$ ,  $T_2$ 为自旋-自旋弛豫时间),并对测定结果进行拟合分析即可计算锂/钠离子跃迁活化能<sup>[10]</sup>.通过脉冲梯度场NMR技术也可测定离子扩散系数,通常,脉冲梯度场NMR技术测量的时间尺度在 $10^{-2} \sim 1$  s,对应着长度尺度为 $1 \mu\text{m}$ 左右,即长程跃迁.NMR弛豫方法( $T_1$ 、 $T_2$ 或 $T_{\rho}$ )所测的是 $\sim 10^{-10}$  m尺度的单次跃迁.除此之外,通过2D EXSY谱图可获得不同锂/钠位之间的化学交换信息,有助于人们深入研究固态电解质材料和一些电极材料的离子传输机理.

近20年来,研究者们应用多种固体NMR技术的新发展,并结合其它结构表征手段(如XRD、XAS与中子衍射等)对锂/钠离子电池各类电极电

表1 锂/钠离子电池材料NMR研究中常用实验方法和应用  
Tab. 1 NMR methods and applications in materials for  
Li/Na ion batteries

| NMR method                | Application                                   |
|---------------------------|---|
| Hahn-echo                 | Baseline correction, Quantitative             |
| Spin-echo mapping         | Acquisition of broad spectra, Quantitative    |
| Adiabactic pulse          | Increase the exciting range of pulse          |
| 2D MATPASS/<br>pj-MATPASS | Separation of anisotropic peaks and sidebands |
| $T_1/T_2$                 | Ionic mobility information                    |
| 2D EXSY                   | Ionic exchange or transport path              |

MATPASS: magic-angle turning phase-adjusted sideband separation; pj: projection;  $T_1$ : 自旋-晶格弛豫时间;  $T_2$ : 自旋-自旋弛豫时间

解质材料的局域结构、充放电机理和离子扩散动力学等信息进行了深入的研究, 为锂/钠离子电池电极电解质材料的发展提供了强有力的支持. 本文主要结合本课题组的研究工作, 综述了国内外近三年内固体NMR技术在锂/钠离子电池材料研究中的应用和进展.

## 2 固体NMR技术在锂/钠离子电池材料研究中的应用

### 2.1 过渡金属氧化物材料研究

过渡金属氧化物材料如 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 及 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$  (NCM) 等已在商业化锂离子电池中得到了广泛应用, 如何进一步提高这些材料的性能 (如放电比容量以及高压稳定性), 亟需对这些材料在低嵌锂态与高电压工作条件下的体相与界面结构性质等进行更充分的研究. 除此之外, 过渡金属氧化物由于具有较高的比容量正成为钠离子电池正极材料的研究热点之一, 研究发现这些材料特别是二元、三元金属氧化物材料的性能与局域结构如过渡金属离子/ $\text{Na}^+$  分布占位及其可逆性等密切相关<sup>[11-12]</sup>.

具有P2和O3型结构的层状镍锰或铁锰金属氧化物作为钠离子电池材料正极材料表现出良好的电化学性能<sup>[11,13]</sup>. 然而该结构类型的材料在充放电过程中易发生多个相变过程, 导致循环性能较差, 通过杂元素(如Li、Fe、Co、Zn、Mg)掺杂等方法可在

进一步改善其性能<sup>[14-16]</sup>, 但掺杂离子的作用机制及其相应结构演化过程等尚不清楚, 作者认为, 通过对这些材料的详细结构分析将为进一步优化设计具有高容量和良好循环性能的化合物提供支持. Billaud等<sup>[17]</sup>通过非原位自旋回波 $^{23}\text{Na}$  NMR谱结合HR-TEM和XRD等方法对 $\beta\text{-NaMnO}_2$ 材料的结构和充放电过程进行了详细的研究, 固体NMR研究结果表明该材料包含有复杂交互生长 (Intergrown) 的 $\alpha$ 和 $\beta$ 两个相结构, 而且除了可归属为位于理想 $\alpha$ 和 $\beta$ 两个相结构的Na位之外, 介于交互生长的两个相结构Na位之间存在第三个Na位, 该Na位可归属为 $\beta$ 相材料中的面缺陷, 因此通过定量分析该Na位的比例即可分析 $\beta\text{-NaMnO}_2$ 材料中的面缺陷比例. 通过固体NMR结合原位-XRD等的研究, 他们还发现该材料在脱钠过程中发生了一定的晶体结构坍塌, 虽在后续嵌钠过程中能得到部分恢复, 但结构的无序化随循环增加, 这可能是引起该材料循环性能衰减的关键因素. 该研究结果为人们了解这类材料的循环衰减机理提供了重要的信息.

Singh等<sup>[18]</sup>通过 $^{23}\text{Na}$  MAS NMR结合原位Raman和XRD等方法对 $\text{P2-Na}_{23}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$  材料在充放电过程的结构演化进行了研究, 研究发现该材料在充放电过程中发生P2-OP4的可逆两相反应, NMR研究表明, 在高压OP4相中Na离子主要占据棱柱位. Ma等<sup>[19]</sup>通过ND、XRD和NMR等方法对具有过渡金属“有序”和“无序”排布的不同局域结构 $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$ 材料进行了研究, 研究表明该材料存在蜂巢状的晶体结构, 他们认为, 充放电过程中, 在3.6 V和3.3 V分别发生O3-P3和P3-P'3的可逆相变反应. 二元过渡金属氧化物材料一定程度上减少了在充放电过程中发生的相变过程, 然而其循环性能还有待进一步改善.

Xu等<sup>[12]</sup>通过NMR和XRD等方法研究了锂掺杂 $\text{P2-Na}_{0.80}[\text{Li}_{0.02}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ 材料结构和充放电中的结构演化过程(图1). NMR研究结果发现, 在该材料中大部Li占据过渡金属位( $> 1000\text{ ppm}$ ), 并且主要位于Mn离子附近, 这使得更多的Na位占据棱柱位, 也因此材料在充电过程中更多的Na离子保留在化合物中, 维持了该材料在高电压下的结构稳定性, 延缓了相变过程. 最近, 作者课题组<sup>[20]</sup>通过固体NMR结合XRD和XAFS等方法研究了 $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 掺杂 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 材料的充放电过程和衰减机理, 研究表明了 $\text{Zn}^{2+}$



掺杂减缓了材料结构相向P'2相转变过程,提高了材料的可逆性. 这些研究详细地分析了杂元素掺杂后过渡金属氧化物材料的结构演化以及对循环性能的作用,表明通过杂元素掺杂可一定程度上减缓钠离子电池过渡金属层状氧化物材料的相变过程,为进一步优化层状过渡金属氧化物材料性能提供了一定的理论支持.

尖晶石型材料由于可用于高功率电池而受到大家的广泛关注. 研究已表明该材料的性能与材料的局域结构密切相关,特别是锂和过渡金属的混排以及过渡金属的有序/无序排列等是影响该材料循环和倍率性能的重要因素. Duncan等<sup>[21]</sup>和Cabana等<sup>[22]</sup>通过 $^7\text{Li}$  pj-MATPASS NMR谱分别对不同Ni含量 $x\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料和不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的镍锰离子有序无序混排进行了详细的定量研究,阐述了不同合成条件对 $\text{Li}^+$ 占位与局域结构的影响,进而关联这些局域结构变化与材料电化学性能,研究发现 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中的镍锰有序无序排布状况与合成条件相关,但是难以获得镍锰完全有序排列结构的材料. Shimoda等<sup>[23]</sup>通过非原位和原位NMR方法对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的充放电过程进行了研究,表明放电到2.0 V时生成四方相 $\text{Li}_{2.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . 最近,作者课题组也通过 $^7\text{Li}$  pj-MATPASS NMR谱对不同煅烧气氛下

的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的镍锰离子混排情况进行了研究<sup>[24]</sup>,研究发现随着氧气含量增加,Li周围镍锰离子排布的有序度增加.

## 2.2 聚阴离子型材料研究

聚阴离子型材料由于具有较高的工作电压、稳定的晶相结构以及突出的热稳定性,是安全型锂/钠离子电池正极材料中一个非常重要的电极材料体系.

Strobridge等<sup>[25]</sup>对橄榄石型 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料进行了详细的研究. 结合不同的NMR技术与DFT理论计算,成功地对材料中的32种不同的P的局部环境进行了归属,这些结果将有助于后续相关材料的电化学循环稳定性研究. Chen等<sup>[26]</sup>报道了一种新的混合聚阴离子型材料 $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$ ,通过NMR和原位XRD等研究发现,该材料可实现超过1个钠离子的嵌入脱出,然而,NMR研究结果表明该材料在首周嵌钠过程中,Na1位无法完全回嵌,因此导致材料容量衰减. Strobridge等<sup>[27]</sup>通过NMR结合XRD,成功地确认了 $\text{LiCoPO}_4$ 材料在充放电过程中生成了中间相 $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$ ,而且通过NMR谱图分析发现,该中间相中, $\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}$ 沿着 $b$ 轴呈有序排列.

钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的结构曾存在一定的争议,即利用XRD方法初步判断该材料在室温条件下存在两种相结构空间群分别为:

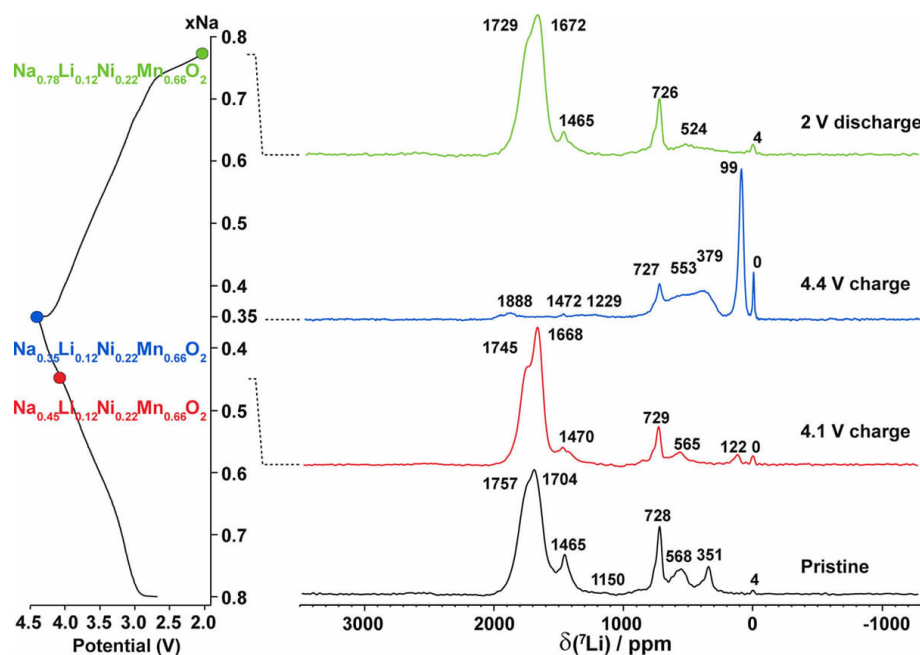


图1 P2- $\text{Na}_{0.8}(\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66})\text{O}_2$ 材料在不同充放电态下的 $^7\text{Li}$  pj-MATPASS NMR谱图<sup>[12]</sup>

Fig. 1  $^7\text{Li}$  pj-MATPASS NMR spectra of P2- $\text{Na}_{0.8}(\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66})\text{O}_2$  under different charge/discharge states<sup>[12]</sup>



$P4_2/mnm$  (两个P位) 和  $Amam$  (一个P位), 但在  $^{31}P$  MAS NMR谱图中可以清晰地观测到  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  在室温条件时存在着明显的两个 $^{31}P$ 谱峰, 对应着  $P4_2/mnm$ 空间群. 作者课题组与剑桥大学Clare Grey课题组合作, 通过固体NMR对该材料的首次充放电过程进行了研究, 通过观测 $^{23}Na$  spin-echo NMR谱峰强度变化结果(图2), 发现该材料至少在首周充电初始阶段,  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 中两个Na位上的Na同时进行脱嵌, 弥补了XRD和电化学对此阶段机理研究的不足. 该工作还利用原位和非原位以及变温NMR实验对Na离子的移动性进行了研究, 结果表明Na离子的移动性随着材料结构中Na空位的增多先升高后降低, 较快的Na离子移动性和较高的表观Na离子扩散系数是 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 材料的电化学性能优越的重要原因.

最近, 作者课题组还对 $Na_2MnPO_4F$ 材料进行了研究<sup>[28]</sup>. 通过对比分析材料中不同Na位的Na离子与Mn离子之间的距离以及Na-O-Mn之间的键角所导致Na-Mn费米接触作用的不同, 作者初步对 $Na_2MnPO_4F$ 材料的Na峰进行了归属, 通过对不同充放电态下的谱峰分峰拟合结果表明, 在充电过程中, Na1和Na2位的Na首先脱出, 然后生成中间相, 在放电过程中发生可逆变化. 该结果与 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 中钠离子的扩散特征颇为相似.

另外, Bo等<sup>[29]</sup>利用非原位NMR和XRD对硼酸盐 $LiFeBO_3$ 进行了研究. NMR结果表明 $LiFeBO_3$ 非常容易被氧化, 形成部分氧化态的D-Li $FeBO_3$ 和抗磁性的锂盐. 研究还发现, 该材料在4 V以下反应表现为一个固溶体反应过程, 4 V以上进一步脱锂的反应是一个两相反应, 而且通过NMR研究结果, 他们证明了 $LiFeBO_3$ 不能完全转化为 $FeBO_3$ .

如何确认和分析固体晶体材料的缺陷是一个具有挑战性的难题, Messinger等<sup>[30]</sup>通过 $^7Li$  spin-echo NMR和2D  $^7Li$  EXSY谱对 $LiVPO_4F$ 的锂缺陷环境进行了研究, 定量分析了固体材料中的缺陷环境, 为表征锂电材料中锂缺陷环境提供了一个有效的方法.

2.3 转化型材料

无论对于转化型的正负极材料而言, 由于其容易实现多电子交换, 因而具有很高的放电比容量, 但有关材料的充放电机理还研究甚少. 近些年利用固体NMR谱技术对若干种转化型电极材料做了深入的研究<sup>[31-34]</sup>.

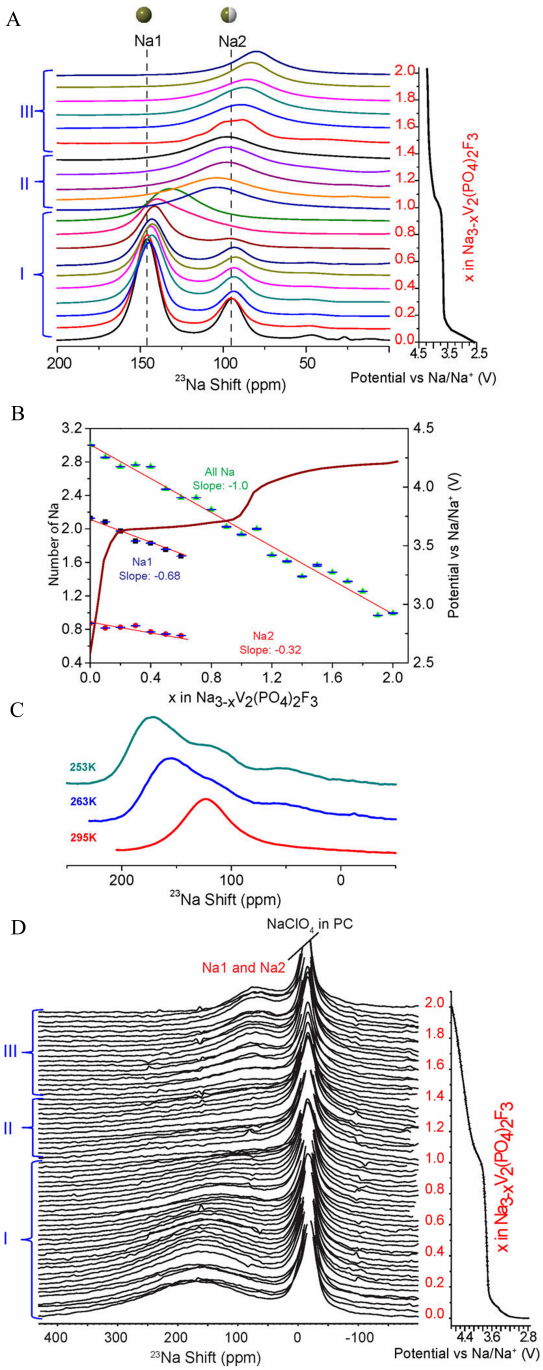


图2 A. 钠离子电池正极材料 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 在不同充电态下的非原位 $^{23}Na$  MAS NMR谱图; B. Na1、Na2以及总的Na位置的定量分析图; C.  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 在3个不同温度下的 $^{23}Na$  MAS NMR谱图; D.  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 在不同充电态下的原位 $^{23}Na$  NMR谱图<sup>[6]</sup>

Fig. 2 A. *Ex situ*  $^{23}Na$  MAS NMR spectra of  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ , a cathode for Na ion battery, at different states of charge; B. Quantification of the Na1 site, Na2 site, and the total Na content; C.  $^{23}Na$  MAS NMR spectra of  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ , collected at three different temperatures; D. *In situ*  $^{23}Na$  NMR spectra of  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ <sup>[6]</sup>

例如,当金属氧化物作为负极材料使用时,常伴随超额容量(超过金属氧化物的价态)的产生. Hu等<sup>[31]</sup>通过对 $\text{RuO}_2$ 在不同放电过程的电化学原位 $^7\text{Li}$  NMR,  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  MAS NMR和 $^1\text{H}$ - $^7\text{Li}$ 相关谱对该问题进行了详细的研究,研究表明这是由于金属氧化物表面含有的水分子在放电过程中参与了反应, $\text{RuO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 首先嵌锂生成 $\text{LiRuO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,进一步嵌入反应将生成 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Ru}$ 和 $\text{Li}_2\text{O}$ ,而 $\text{LiOH}$ 会与锂在放电过程中进一步反应生成 $\text{LiH}$ ,产生额外容量.

另外,转化型材料如金属氧化物、金属磷化物和金属氮化物等通常被用于锂/钠离子电池负极材料使用. 金属氟化物则由于其具有更高的工作电压而被作为正极材料使用,不过金属氟化物如氟化铜具有较差的循环性能, Hua等<sup>[33]</sup>通过非原位NMR和XANES等方法对氟化铜材料在充放电过程中反应进行了详细的研究,表明该材料在充电过程中 $\text{LiF}$ 和 $\text{Cu}$ 会转化为 $\text{CuF}_2$ ,但是在此过程中发生的副反应生成含 $\text{Cu}^+$ 的产物,易溶于电解液中,导致该材料具有较差循环性能. Wiaderek等<sup>[34]</sup>对混合阴离子材料 $\text{FeOF}$ 的充放电过程进行了研究,通过固体NMR结合PDFs研究发现该材料在充电过程中阴离子分离,生成富F金红石相和富O岩盐相.

作者课题组发现纳米 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 材料可作为可充锂电池转化型正极材料使用<sup>[32]</sup>,结合固体NMR谱(图3),同步辐射XAS及高分辨透射电镜技术研究表明,该材料在首次放电过程中,首先生成 $\text{LiCu(II)PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Cu(I)PO}_4$ ,最后生成 $\text{Cu}$ 与 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,在随后的充电过程中 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Cu}$ 发生反应生成 $\text{Li}_x\text{CuPO}_4$ 和 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,证明了过渡金属可与 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 在充电过程中发生反应生成 $\text{LiMPO}_4$ 或者 $\text{MPO}_4$ . 进一步的研究表明,小尺寸且无定形态的磷酸铜材料由于放电产物具有更小的颗粒尺寸,具有更好的循环比容量和循环性能.

## 2.4 合金化负极材料研究

固体NMR技术在锂离子负极材料的研究中同样也有着广泛的应用. 作者在之前的综述中对碳基负极的固体NMR研究进展做了较全面的总结,如碳基材料中随着嵌锂量的变化, $\text{Li}$ 位受到Knight位移影响程度不同,因此可通过 $^7\text{Li}$  NMR来研究不同嵌锂状态中的 $\text{LiC}_x$ 化合物的局部结构变化<sup>[35-38]</sup>及反应动力学参数<sup>[39]</sup>. 近年来,固体NMR在锂离子电池负极材料的研究上也由碳基材料逐渐扩展至硅

基<sup>[40-44]</sup>、锑基<sup>[45]</sup>等其它半导体、合金化材料.

研究Si材料的结构与电化学性能的关系有助于设计并获得高性能的Si材料. Vaughey等<sup>[40]</sup>对不同比例的 $\text{Cu}:x\text{Si}$ 材料的结构进行了研究. $^{29}\text{Si}$  NMR结果表明电化学性能最佳的材料 $\text{Cu}:4\text{Si}$ 中 $\text{Si}$ 有着较单一的局部环境( $-80$  ppm),而其它比例的 $\text{Cu}:x\text{Si}$ 材料中分别出现了 $-75$ 、 $-92$ 、 $-107$ 和 $750$  ppm的共振信号,他们通过 $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR进一步表明了这些共振信号主要是来源于 $\text{Si}$ 表面的氧化及羟基化,这很可能是导致其电化学性能不如 $\text{Cu}:4\text{Si}$ 材料的原因.

另外,Eckert等<sup>[41]</sup>使用纳米Si颗粒对该材料在首次放电过程中的结构变化进行了研究. 该材料在首周放电时可实现高达 $4000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, $^6\text{Li}$ 、 $^7\text{Li}$  NMR谱研究结果表明在首次放电过程中,初始的容量贡献主要来自于SEI层生成,之后在纳米Si颗粒表面生成“过充电”的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相,而颗粒内部并未发生反应;随着反应继续进行体相开始发生反应逐步形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_7\text{Si}_3$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 等相,最终转化为 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相. B掺杂的纳米Si颗粒表现与未掺杂的Si颗粒相似,而P掺杂则有利于初始的锂化平台. Grey课题组<sup>[42]</sup>通过原位 $^7\text{Li}$  NMR技术对 $\text{SiNW}$ 在多圈循环过程中的结构变化进行了研究. 由于 $\text{SiNW}$ 直接生长在碳纤维层上从而避免了粘结剂和金属或磁性集流体的影响. 通过结合恒流(动力学控制)和恒压(热力学控制)两种不同的充放电过程,

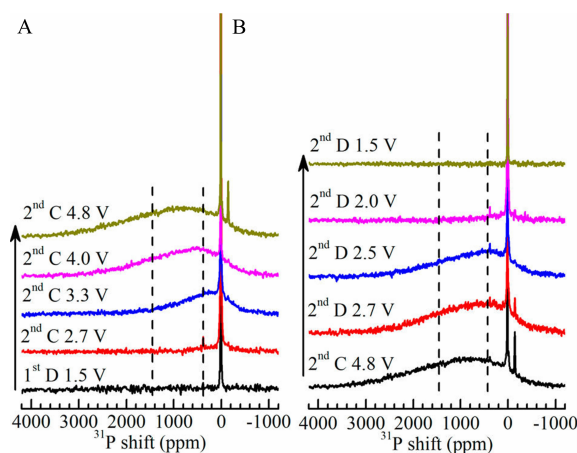


图3  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 材料在第二不同充放电态下的非原位 $^{31}\text{P}$  spin-echo mapping NMR谱图<sup>[32]</sup>

Fig. 3 *Ex situ*  $^{31}\text{P}$  spin-echo mapping NMR spectra of  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  electrode under variable states in the second cycle<sup>[32]</sup>

他们发现在恒压嵌锂至 30 mV 时  $c\text{-Li}_{3.75}\text{Si}$  转变成  $c\text{-Li}_{3.75+6}\text{Si}$ , 但该过程的动力学壁垒低于仍未反应的  $a\text{-Li}_x\text{Si}$  形成  $c\text{-Li}_{3.75}\text{Si}$  的壁垒, 在恒流嵌锂过程中观测到的这两步反应为  $a\text{-Li}_x\text{Si}$  直接转变成  $c\text{-Li}_{3.75+6}\text{Si}$  的过程。

与 Si 处于同族的 Ge 也可以作为锂离子电池的高容量负极, 且 Ge 的电子电导率比 Si 高两个数量级<sup>[46]</sup>, 锂在体相 Ge 中的扩散系数比在 Si 中高 400 倍<sup>[47]</sup>, 使得 Ge 的倍率性能远好于 Si 材料<sup>[48]</sup>, 但是和 Si 一样也受到体积膨胀的影响使得其循环性能较差。Tang 等<sup>[43]</sup>合成了一种核壳结构的 Ge@CNT 材料并拥有较高的可逆容量 (0.625C 下 1216  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 1C 下 1124  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 并通过原位 NMR 技术研究了这种核壳结构如何减轻体积膨胀和缓冲力学上的不稳定。原位  $^7\text{Li}$  NMR 结果 (图 4) 表明, Ge 在嵌锂过程中经过了  $c\text{-Ge} \rightarrow a\text{-Li}_{2.26}\text{Ge} \rightarrow a\text{-Li}_{3.5}\text{Ge} \rightarrow c\text{-Li}_{15}\text{Ge}_4 + a\text{-Li}_{3.5}\text{Ge} \rightarrow c\text{-Li}_{15+6}\text{Ge}_4$  (Metastable)  $+ a\text{-Li}_{3.5}\text{Ge}$  (Metastable) 一系列过程。Tang 等认为,  $a\text{-Li}_{3.5}\text{Ge}$  相的存在减少了锂嵌入的活化能并促进了  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  的重新晶化以及额外嵌锂形成  $c\text{-Li}_{15+6}\text{Ge}_4$  过嵌锂态。Jung 等<sup>[44]</sup>也结合非原位和原位 NMR 技术对 Ge 首次嵌锂过程中的结构变化进行了研究, 并得到了类似的结果。

Sb 的理论比容量可以达到 660  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相比与 Si 材料充放电过程中的体积变化较小, 相转变的

过程也比较短。Anton 等<sup>[45]</sup>通过 NMR 结合计算结果研究了 Sb 材料在电化学过程中的相转变滞后的原因。 $^7\text{Li}$  NMR 结果表明 Sb 在首次嵌锂过程中首先形成  $\text{Li}_2\text{Sb}$ , 完全嵌锂时形成  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , 而充电过程中  $\text{Li}_3\text{Sb}$  先转变成  $\text{Li}_{3-x}\text{Sb}$ , 接着跳过  $\text{Li}_2\text{Sb}$  直接形成 Sb。同时, 通过 2D  $^7\text{Li}$  NMR 确认了上述非原位实验中的谱峰指认。

合金化负极材料在静态下即可获得具有较高分辨率的 NMR 谱图, 而且负极材料嵌锂态结构很可能不稳定, 且常存在短寿命中间相。因此, 通过原位固体 NMR 结合非原位 NMR 技术跟踪材料在电化学循环过程中的结构演化, 晶态、非晶态之间的转变过程, 可对合金化负极材料的进行更详细的研究。

2.5 固体电解质界面层研究

锂离子电池电极表面 SEI 层 (Solid Electrolyte Interface, SEI) 的特性对锂离子电池的电化学性能 (如倍率及其循环稳定性) 有着至关重要的影响。大量的研究结果<sup>[49-52]</sup>表明, SEI 膜分为两层, 一是内层无机层, 由  $\text{LiF}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  等组成, 一是外层有机层, 由烷基氧锂  $\text{ROLi}$ 、烷基碳酸锂  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  和一些聚合物组成, 其主要作用是防止电解液/电解质在电极上的进一步分解及锂离子在嵌入过程中溶剂的共嵌入。但 SEI 膜的形成也会消耗一定量

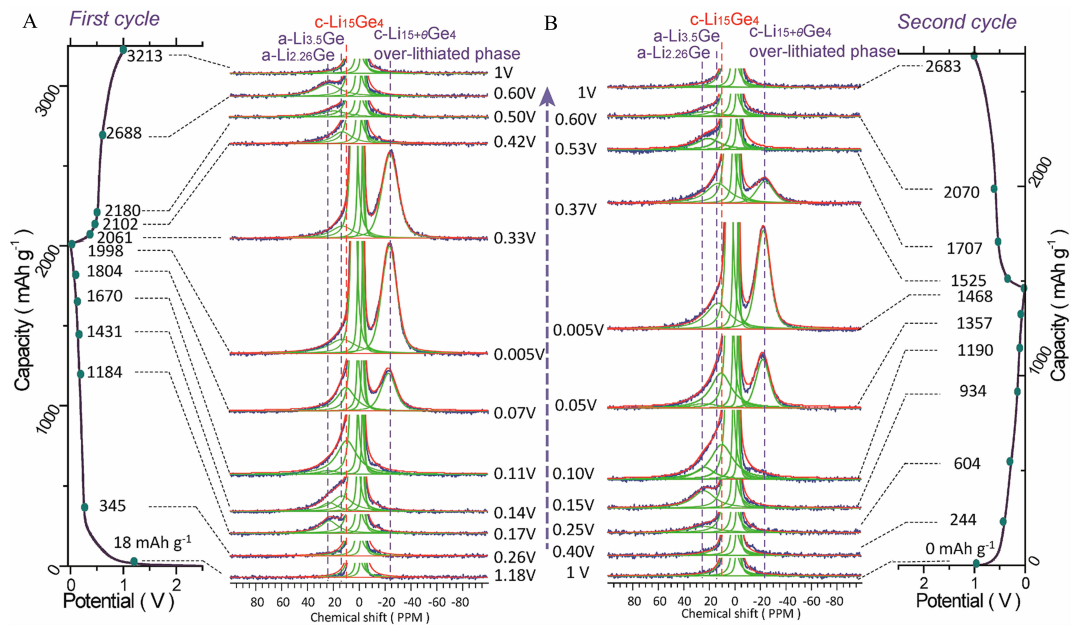


图4 Ge@CNT材料在第一和第二次充放电过程中的原位 $^7\text{Li}$  NMR谱图<sup>[43]</sup>  
Fig. 4 *In situ*  $^7\text{Li}$  NMR spectra of Ge@CNT under different states in the first and second cycles<sup>[43]</sup>



的Li, 导致电池不可逆容量的产生和电池阻抗上升, 因此在电极表面形成一个薄、致密及稳定的SEI膜是获得材料优异循环性能的一个关键因素. 固体NMR技术在非晶态材料结构和组份研究上有着独特的优势, 不仅能通过对一些特定核的共振来检验不同组份, 还能通过2D相关谱来确认同核、异核之间的相互作用, 因此在对某些电极SEI膜的研究中也取得了一些显著的进展.

在Si材料电化学循环过程中由于材料发生多次的膨胀/收缩过程导致其粉化, 新生成的表面暴露在电解液中会导致新的SEI膜生成. Dupré等<sup>[53]</sup>将造成Si材料不可逆容量的主要原因归结于电解液的分解.  $^{19}\text{F}$  NMR结果表明锂盐的分解只发生在第一周且对不可逆容量贡献非常小,  $^7\text{Li}$  NMR结果表明表面含锂物质在增加但是对不可逆容量贡献同样可以忽略,  $^{13}\text{C}$  NMR结果表明不可逆容量主要是因为羰基溶剂分解形成不含锂的有机物种如低聚物或聚合物, 但这个结果还值得商榷. Grey课题组<sup>[54]</sup>对Si/C复合电极在首次循环中生成的SEI膜组份进行了研究.  $^{13}\text{C}$  NMR结果表明使用 $^{13}\text{C}_3$  EC标记的电解液Si表面SEI膜中含有PEO、LEDC、LEC、LBDC、 $\text{HCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等组分, 而使用 $^{13}\text{C}_3$  DMC标记的电解液在NMR谱图中可观测到SEI膜中含有PEO、LMC、 $\text{HCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等组分. 他们还通过2D  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 相关谱图对上述不同物质的指认进行了进一步的确认, 最后提出了各物质可能的生成机理. 然而 $^{13}\text{C}$ 是一个低灵敏度核, 而且SEI层含量较少, 采用 $^{13}\text{C}$ 核对SEI层的形成过程进行研究仍需进一步发展. 作者课题组通过引进含P添加剂, 采用非原位 $^{31}\text{P}$  MAS NMR谱图对SEI层有机和无机层的形成时间进行了研究<sup>[55]</sup>, 研究表明在 $\text{LiPF}_6$ 在电池组装后即开始发生分解反应, 因此SEI无机层首先生成, 而EC、DMC等有机溶剂在放电开始时开始分解, 生成有机层.

## 2.6 电化学原位NMR技术研究

在锂/钠离子电池电极材料的固体NMR谱研究中, 一般采用固体MAS NMR技术对电极材料在不同充放电状态下进行非原位表征. 除此之外, 通过原位固体NMR技术可获取锂/钠离子电池电极材料在电化学循环过程中产生的亚稳态结构以及不稳定产物的信息, 因此可以更好地理解电极材料在充放电过程中的变化. 但由于采集谱图时样品中有电流通过, 所以目前样品不能旋转, 导致获

得的NMR谱峰宽化, 对谱图解析造成困难. 而且由于材料体磁化率 (Bulk Magnetic Susceptibility, BMS) 亦会对测试信号有所影响, 如样品在线圈中处于不同位置还可能产生不同的位移<sup>[56-57]</sup>, 这对原位NMR的实验和谱图的解析造成了更大的难度. 因此, 到目前为止, 有关电化学原位固体NMR技术的发展较为缓慢.

现阶段, 对顺磁性和具有一定导电性样品的静态NMR谱图研究还不够透彻, 研究者们正努力建立一套详细的理论来解析原位NMR谱图. Zhou等<sup>[58]</sup>通过原位 $^7\text{Li}$  NMR对富锂尖晶石型材料 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 的研究发现, 在充电初始阶段, 谱峰强度显著的降低, 但在充电中间阶段, 谱峰强度又有所上升, 然后峰强度继续降低直至充电结束, 放电阶段与充电阶段的NMR峰变化行为相反. 进一步的研究表明NMR谱峰强度的变化与Li的脱嵌以及自旋-自旋弛豫时间 $T_2$ 的变化密切相关, 而 $T_2$ 与Li离子的运动状态直接关联, 而且受温度的影响较大. 通过对 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 材料在电化学循环过程中的原位 $T_2$ 的观测经过 $T_2'$ 修正可以对原位电化学-NMR数据进行进一步详细的分析.

## 2.7 固体电解质研究

为提高锂离子电池安全性及其循环稳定性, 采用固体电解质的全固态电池是一种比较安全的解决方案. 其中立方相Garnet固体电解质在室温下具有 $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温电导率, 与金属锂相容性好等特点在几种固体电解质中倍受关注, 然而对该类固体电解质中离子扩散过程的研究还比较少. 由于Li的X射线散射截面很小, 中子衍射技术和NMR技术成为研究结构中 $\text{Li}^+$ 占位的有效手段.

立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 结构中,  $\text{Li}^+$ 占据3个位置: 24d、48g和96h; La占据24c位置; Zr占据16a位置; O占据96h位置<sup>[59]</sup>. Geriger等<sup>[60]</sup>分别使用 $^7\text{Li}$ 和 $^6\text{Li}$  NMR谱来研究 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 结构中 $\text{Li}^+$ 的化学环境, 然而未能够区分不同位置的 $\text{Li}^+$ . 作者课题组通过 $^6\text{Li}$  MAS NMR谱图, 成功分辨出 $\text{Li}_{7-2x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_{12}$ 中四面体(24d, 0.8 ppm)和八面体位置(48g/96h, 1.9 ppm) Li位<sup>[61]</sup>, 并通过谱峰面积计算两种位置的占位度, 与中子衍射结果相吻合, 研究发现四面体位置(24d)的 $\text{Li}^+$ 具有较长的自旋晶格弛豫时间, 需要很长的延迟时间以避免其在NMR采集过程中达到饱和, 这可能是观测到24d位信号谱峰的关键. 为进一步分辨立方相结构中3种不同位置的 $\text{Li}^+$ , 作者课题组

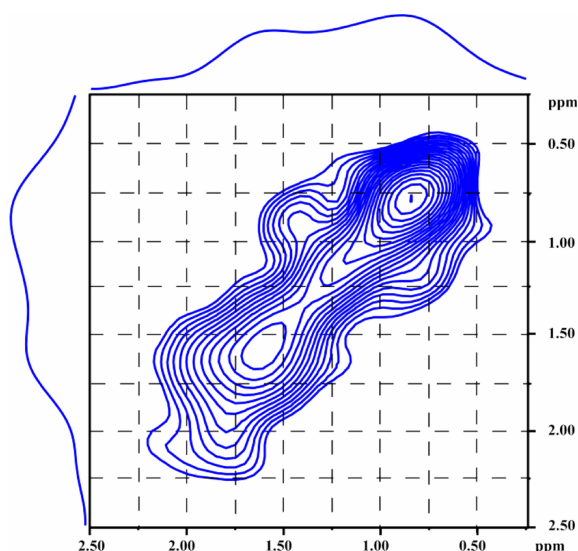


图5  $\text{Li}_{7-2x-3y}\text{A}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2x}\text{W}_x\text{O}_{12}$  材料的2D  $^6\text{Li}$ - $^6\text{Li}$  NMR谱图<sup>[10]</sup>

Fig. 5  $^6\text{Li}$ - $^6\text{Li}$  exchange NMR spectra of  $\text{Li}_{7-2x-3y}\text{A}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2x}\text{W}_x\text{O}_{12}$ <sup>[10]</sup>

使用饱和反转脉冲,通过对1.9 ppm的强峰进行饱和,在1.6 ppm观察到新峰的出现<sup>[10]</sup>,通过分析对比,将化学位移为0.8 ppm、1.6 ppm和1.9 ppm的谱峰分别归属于24d、96h和48g位置.由于96h位是由48g位置扭曲得到,通过脉冲序列饱和48g位置信号峰的同时,96h位置的信号也受到了一定的影响,因此,48g和96h位置 $\text{Li}^+$ 占位比例的准确性受到了一定影响,与中子衍射结果存在一定的偏差,但八面体位置整体占位度和中子衍射结果很好的吻合,这也是首次在实验上,直接观察到了来自96h位置 $\text{Li}^+$ 的信号.除此之外,作者通过2D  $^6\text{Li}$  NMR谱图(图5)表明,24d和96h位置存在锂离子交换过程,证明了锂离子在该材料中的传输路径为24d-96h-48g-96h-24d.

固体NMR方法是研究锂离子跃迁等离子动力学的重要方法.采用自旋晶格弛豫和受激回波技术,Bottke等<sup>[62]</sup>总结了 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{12}$ 样品中几种锂离子跃迁方式及其活化能: $\text{Li}^+$ 在96h-48g-96h位置跳跃的活化能小于0.1 eV;在24d-96h局域跳跃(往返)的活化能为0.15 eV,而沿24d-96h-24d路径跳跃的活化能为0.29 eV;从96h不经过24d位置直接跳跃到相邻的96h位置,所需要的活化能大于0.29 eV.在313K, $\text{Li}^+$ 跳跃速率为 $4.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,通过Einstein-Smoluchowski公式,可算出 $\text{Li}^+$ 的自扩散系数为 $1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,他们还通过受激回波实验推

断96h和24d位置的 $\text{Li}^+$ 都参与了锂离子的传输过程,这与作者课题组的研究结果一致<sup>[10]</sup>.作者还通过脉冲梯度场NMR技术,成功测定八面体位(48g/96h)位置 $\text{Li}^+$ 扩散系数为 $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,活化能为 $0.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 为具有LISICON结构的固体电解质,具有良好的化学稳定性和较低的成本等优点.为进一步提高其离子电导率,作者课题组<sup>[63]</sup>通过向 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{12}$ 中添加一定量的硼酸盐,使其电导率提高了1倍.通过高场NMR技术,检测到样品中存在两种化学环境的B,大部分B以 $\text{BO}_3$ 的形式存在,少部分B为 $\text{BO}_4$ 结构.直接证明了大部分B存在于晶界中,以助溶剂的形式提高样品的离子电导率.

总之,固体NMR技术可以用来表征电解质中离子的微观环境及其与临近离子的相互作用以及特定离子的扩散动力学等信息.特别是通过脉冲梯度场NMR方法,可以直接测定相关离子的扩散系数,研究离子扩散动力学过程及其影响因素等.因此,通过固体NMR结合XRD、中子衍射和电化学阻抗谱(EIS)等技术在不同尺度(时间尺度和空间尺度)下研究载荷离子的占位及扩散动力学等信息,将是更深入地理解固体电解质结构、离子传输路径、离子扩散动力学参数和离子传输控制步骤等的重要研究方法.

### 3 结语和展望

发展高比能量/高比功率锂/钠离子电池材料不仅涉及到材料的高效合成和可控制备,深入理解材料微观结构、电化学反应过程中材料的结构演化及构效关系、电化学反应机理的详细阐明对设计与发展具有更高性能的电池材料起着非常关键的指导意义,因此采用多种高效的(微)结构分析手段非常必要.固体NMR技术不仅是定量研究材料局域结构的重要表征手段,也是一种从微观角度直接研究离子传输动力学包括离子跃迁/扩散/交换过程及其测量相关动力学参数等的重要方法.

过去的20余年里,人们已经通过固体NMR技术对目前商业化的关键材料以及新型电极、电解质材料进行了广泛的研究,对理解材料的构效关系、充放电机理、衰减机理和离子传输机理等提供了重要实验数据,为发展与改善现有锂离子电池材料性能,发展新型电池电极电解质材料提供重要支持.预期随着固体核磁谱技术的进一步发展,

并且结合理论模拟计算方法,人们可以从微观的原子/离子层次对所研究的材料体系中离子的微观(局域)结构及其演化过程,离子的动态输运过程等有更为深入全面的认识.当前电化学储能体系的发展正处于一个关键的时期,对如何进一步提高现有锂离子电池体系的性能,如何发展实用的高性能新型电化学体系如锂-硫、锂-氧、钠离子电池以及全固态锂电池体系等,作者相信通过固体NMR、磁共振成像(MRI)等方法结合其它谱学表征手段,尤其是原位电化学固体NMR技术,对这些新型电池体系的电极/电解质材料及其界面等关键基础问题的研究,将为这些电化学储能体系的快速发展提供强有力的理论与实验支撑.

## 参考文献(References):

- [1] Melot B C, Tarascon J-M. Design and preparation of materials for advanced electrochemical storage[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1226-1238.
- [2] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [3] Grey C P, Dupré N. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4493-4512.
- [4] Zhong G M(钟贵明), Hou X(侯旭), Chen S S(陈守顺), et al. Solid-state NMR study of electrode/electrolyte materials for lithium ion batteries[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2013, 58(32): 3287-3300.
- [5] Hung I, Zhou L, Pourpoint F, et al. Isotropic high field NMR spectra of Li-ion battery materials with anisotropy > 1 MHz [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4): 1898-1901.
- [6] Liu Z, Hu Y Y, Dunstan M T, et al. Local structure and dynamics in the Na ion battery positive electrode material  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2513-2521.
- [7] Tong Y Y. Nuclear spin-echo fourier-transform mapping spectroscopy for broad NMR lines in solids[J]. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 1996, 119(1): 22-28.
- [8] Key B, Bhattacharyya R, Morcrette M, et al. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(26): 9239-9249.
- [9] Wei T, Yanpeng L, Chengxin P, et al. Probing lithium germanide phase evolution and structural change in a germanium-in-carbon nanotube energy storage system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2600-2607.
- [10] Wang D, Zhong G, Pang W K, et al. Toward understanding the lithium transport mechanism in garnet-type solid electrolytes:  $\text{Li}^+$  ion exchanges and their mobility at octahedral/tetrahedral sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6650-6659.
- [11] Clément R J, Bruce P G, Grey C P. Review-manganese-based P2-type transition metal oxides as sodium-ion battery cathode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2589-A2604.
- [12] Xu J, Lee D H, Clément R J, et al. Identifying the critical role of Li substitution in  $\text{P}_2\text{-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1260-1269.
- [13] Berthelot R, Carlier D, Delmas C. Electrochemical investigation of the  $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  phase diagram[J]. *Nature materials*, 2011, 10(1): 74-80.
- [14] Gonzalo E, Han M H, Lopez del Amo J M, et al. Synthesis and characterization of pure  $\text{P}_2\text{-}$  and  $\text{O}_3\text{-Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode materials for Na ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18523-18530.
- [15] Wua X H, Guo J H, Wang D W, et al.  $\text{P}_2\text{-type Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  as new high-voltage cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 18-26.
- [16] Cabana J, Chernova N A, Xiao J, et al. Study of the transition metal ordering in layered  $\text{Na}_x\text{Ni}_{x/2}\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$  ( $2/3 \leq x \leq 1$ ) and consequences of Na/Li exchange[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 8540-8550.
- [17] Billaud J, Clément R J, Armstrong A R, et al. B- $\text{NaMnO}_2$ : A high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 17243-17248.
- [18] Singh G, Lopez del Amo J M, Galceran M, et al. Structural evolution during sodium deintercalation/intercalation in  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 6954-6961.
- [19] Ma J, Bo S H, Wu L, et al. Ordered and disordered polymorphs of  $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$ : Honeycomb-ordered cathodes for Na-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7): 2387-2399.
- [20] 吴学航. P2型层状氧化物及混合型磷酸盐钠离子电池正极材料研究[D]. 厦门:厦门大学化学化工学院, 2015.
- [21] Duncan H, Hai B, Leskes M, et al. Relationships between  $\text{Mn}^{3+}$  content, structural ordering, phase transformation, and kinetic properties in  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathode materials



- [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(18): 5374-5382.
- [22] Cabana J, Casas-Cabanas M, Omenya F O, et al. Composition-structure relationships in the Li-ion battery electrode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(15): 2952-2964.
- [23] Shimoda K, Murakami M, Komatsu H, et al. Delithiation/lithiation behavior of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  studied by *in situ* and *ex situ*  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(24): 13472-13480.
- [24] 邹欢. 锂/钠离子电池高电压尖晶石和氟磷酸盐正极材料研究[D]. 厦门: 厦门大学化学化工学院, 2015.
- [25] Strobridge F C, Middlemiss D S, Pell A J, et al. Characterising local environments in high energy density Li-ion battery cathodes: A combined NMR and first principles study of  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(30): 11948-11957.
- [26] Chen H, Hao Q, Zivkovic O, et al. Sidorenkite ( $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$ ): A new intercalation cathode material for Na-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(14): 2777-2786.
- [27] Strobridge F C, Clément R J, Leskes M, et al. Identifying the structure of the intermediate,  $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$ , formed during electrochemical cycling of  $\text{LiCoPO}_4$ [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(21): 6193-6205.
- [28] Hou X(侯旭), Zhong G M(钟贵明), Lin X C(林晓琛), et al.  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectroscopic study of  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  as cathode material for sodium-ion battery[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(3): 201-205.
- [29] Bo S H, Nam K W, Borkiewicz O J, et al. Structures of delithiated and degraded  $\text{LiFeBO}_3$ , and their distinct changes upon electrochemical cycling[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(13): 6585-6595.
- [30] Messinger R J, Menetrier M, Salager E, et al. Revealing defects in crystalline lithium-ion battery electrodes by solid-state NMR: Applications to  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(15): 5212-5221.
- [31] Hu Y Y, Liu Z, Nam K-W, et al. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes[J]. Nature materials, 2013, 12(12): 1130-1136.
- [32] Zhong G, Bai J, Duchesne P N, et al. Copper phosphate as a cathode material for rechargeable Li batteries and its electrochemical reaction mechanism[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(16): 5736-5744.
- [33] Hua X, Robert R, Du L S, et al. Comprehensive study of the  $\text{CuF}_2$  conversion reaction mechanism in a lithium ion battery[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(28): 15169-15184.
- [34] Wiaderek K M, Borkiewicz O J, Castillo-Martínez E, et al. Comprehensive insights into the structural and chemical changes in mixed-anion FeOF electrodes by using operando PDF and NMR spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(10): 4070-4078.
- [35] Mori Y, Iriyama T, Hashimoto T, et al. Lithium doping/undoping in disordered coke carbons[J]. Journal of Power Sources, 1995, 56(2): 205-208.
- [36] Tatsumi K, Akai T, Imamura T, et al.  $^7\text{Li}$ -nuclear magnetic resonance observation of lithium insertion into meso-carbon microbeads[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(6): 1923-1930.
- [37] Yamazaki S, Hashimoto T, Iriyama T, et al. Study of the states of Li doped in carbons as an anode of LIB by  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 1998, 441(2): 165-171.
- [38] Dai Y, Wang Y, Eshkenazi V, et al. Lithium-7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium insertion in hard carbon[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(4): 1179-1183.
- [39] 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]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(13): 4008-4012.
- [40] Dogan F, Joyce C, Vaughey J T. Formation of silicon local environments upon annealing for silicon anodes: A  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR study[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(2): A312-A319.
- [41] Cattaneo A S, Dupke S, Schmitz A, et al. Solid state NMR structural studies of the lithiation of nano-silicon: Effects of charging capacities, host-doping, and thermal treatment[J]. Solid State Ionics, 2013, 249: 41-48.
- [42] Ogata K, Salager E, Kerr C, et al. Revealing lithium-silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via *in situ* NMR spectroscopy[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3217.
- [43] Tang W, Liu Y P, Peng C X, et al. Probing lithium germanide phase evolution and structural change in a germanium-in-carbon nanotube energy storage system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(7): 2600-2607.
- [44] Jung H, Allan P K, Hu Y Y, et al. Elucidation of the local and long-range structural changes that occur in germanium anodes in lithium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(3): 1031-1041.
- [45] Chang D H, Huo H, Johnston K E, et al. Elucidating the origins of phase transformation hysteresis during electrochemical cycling of Li-Sb electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(37): 18928-18943.

- [46] Fuller C, Ditzenberger J. Diffusion of lithium into germanium and silicon[J]. *Physical Review*, 1953, 91(1): 193.
- [47] Wang D, Chang Y L, Wang Q, et al. Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (37): 11602-11611.
- [48] Li D, Seng K H, Shi D, et al. A unique sandwich-structured C/Ge/graphene nanocomposite as an anode material for high power lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(45): 14115-14121.
- [49] Winter M. The solid electrolyte interphase-the most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2009, 223(10/11): 1395-1406.
- [50] Verma P, Maire P, Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6332-6341.
- [51] Agubra V A, Fergus J W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 153-162.
- [52] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chemical reviews*, 2014, 114(23): 11503-11618.
- [53] Delpuech N, Dupré N, Mazouzi D, et al. Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 33: 72-75.
- [54] Michan A L, Leskes M, Grey C P. Voltage dependent solid electrolyte interphase formation in silicon electrodes: Monitoring the formation of organic decomposition products[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 385-398.
- [55] Chen S H, Zhong G M, Cao X, et al. An approach to probe solid electrolyte interface on Si anode by  $^{31}\text{P}$  MAS NMR[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, 2(12): A115-A117.
- [56] Zhou L, Leskes M, Illott A J, et al. Paramagnetic electrodes and bulk magnetic susceptibility effects in the *in situ* NMR studies of batteries: Application to  $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  spinels[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2013, 234: 44-57.
- [57] Trease N M, Zhou L, Chang H J, et al. *In situ* NMR of lithium ion batteries: Bulk susceptibility effects and practical considerations[J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2012, 42: 62-70.
- [58] Zhou L N, Leskes M, Liu T, et al. Probing dynamic processes in lithium-ion batteries by *in situ* NMR spectroscopy: Application to  $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  electrodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(49): 14782-14786.
- [59] Han J T, Zhu J L, Li Y T, et al. Experimental visualization of lithium conduction pathways in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(79): 9840-9842.
- [60] Geiger C A, Alekseev E, Lazic B, et al. Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: A fast lithium-ion conductor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(3): 1089-1097.
- [61] Wang D W, Zhong G M, Dolotko O, et al. The synergistic effects of Al and Te on the structure and  $\text{Li}^+$ -mobility of garnet-type solid electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 20271-20279.
- [62] Bottke P, Rettenwander D, Schmidt W, et al. Ion dynamics in solid electrolytes: NMR reveals the elementary steps of  $\text{Li}^+$  hopping in the garnet  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6571-6582.
- [63] Wang D W, Zhong G M, Li Y X, et al. Enhanced ionic conductivity of  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$  with addition of lithium borate[J]. *Solid State Ions*, 2015, 283: 109-114.

## Recent Progress in Solid-State NMR Study of Electrode/Electrolyte Materials for Lithium/Sodium Ion Batteries

ZHONG Gui-ming<sup>1</sup>, LIU Zi-geng<sup>1,2</sup>, WANG Da-wei<sup>1,3</sup>, LI Qi<sup>1</sup>, FU Ri-qiang<sup>4</sup>, YANG Yong<sup>1\*</sup>

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW, UK*; 3. *Sustainable technologies department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 11973, US*; 4. *National High Magnetic Field Laboratory, 1800 E. Paul Dirac Drive, Tallahassee, FL 32310, USA*)

**Abstract:** Solid state NMR technique is a powerful tool for characterizing the local structure and compositions of solid materials quantitatively. A comprehensive understanding of the structure evolution during the electrochemical reactions of the materials for lithium/sodium ion batteries will be obtained with the combination of solid state NMR, XRD, and XAS methods. Through analyzing solid state NMR spectra, we can obtain the compositions, local structures and ion diffusion dynamics of electrodes, electrolytes and surface layers for lithium/sodium ion batteries, providing an important theoretical support for the design and development of high-performance materials for batteries. In this paper, we review the recent advances in the application of solid state NMR techniques in studies of electrodes, electrolyte materials and solid-electrolyte interface (SEI layer) for lithium/sodium ion batteries over the past 3 years, in combination with research results from our group.

**Key words:** solid state NMR; local structure; lithium ion batteries; sodium ion batteries; structure-function relationship