

2003-02-28

## Magnetic Resonance Studies on Lithium Intercalation into Carbons

Xiao-rong Zhou

Zhen-ming Du

Lin Zhuang

Jun-tao Lu

---

### Recommended Citation

Xiao-rong Zhou, Zhen-ming Du, Lin Zhuang, Jun-tao Lu. Magnetic Resonance Studies on Lithium Intercalation into Carbons[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(1): 1-8.

DOI: 10.61558/2993-074X.1475

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss1/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2003)01-0001-08

# 锂嵌碳的磁共振研究

周晓荣, 杜振明, 庄林\*, 陆君涛

(武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 本文综述了十数年来电子自旋共振(ESR)和 $^{7}\text{Li}$ 核磁共振( $^{7}\text{Li}$ NMR)技术用于锂嵌碳研究的进展。ESR研究发现锂嵌碳材料中存在两种电子自旋,一种来自碳材料中的载流子电子,称为Pauli自旋,从Pauli自旋的ESR强度可推算给定锂嵌碳样品的电子态密度曲线,并进而计算能带模型机理对该样品嵌锂容量的贡献。另一种来自局域化自旋,即Curie自旋,其与嵌锂位置的关系尚不清楚。 $^{7}\text{Li}$ NMR测试已发现几个不同的谱峰,其峰位和强度随碳样品性质和嵌锂深度而异。一般认为,  $45 \pm 5 \times 10^{-6}$  (即ppm,下同)处的NMR谱线源于深度嵌锂(在 $\text{Li}_x\text{C}_6$ 中 $x=0.5\sim 1$ )石墨化结构中的 $\text{Li}^+$ ,属于Knight位移;而明显小于 $45 \times 10^{-6}$ 的谱峰则可能是来自碳材料中石墨化微结构中低浓度 $\text{Li}^+$ 的Knight位移,也可能是于无序微结构中共价结合的Li的化学位移。ESR与 $^{7}\text{Li}$ NMR在研究锂嵌碳方面有很强的互补性,联合应用此两技术可望对深入认识锂嵌碳材料的构效关系作出新贡献。

**关键词:** 锂嵌入; 碳材料; 电子自旋共振; 核磁共振; 锂离子电池

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

锂离子电池是迄今为止比能量最高的二次电池。在锂离子电池十数年的发展过程中,嵌锂碳负极的出现是一个里程碑<sup>[1,2]</sup>。锂嵌碳的研究由来已久,起初仅作为物理学家实验室中的珍品;其后在锂离子电池中取得应用,相关研究便大量涌现。各式各样的碳材料被用于嵌锂研究<sup>[3~6]</sup>,人们希望找到嵌锂容量大、嵌锂电势低且(电势)范围又窄(大部分嵌锂容量集中在接近对金属锂 $0\sim 0.5\text{V}$ 间)的品种。目前商品化锂离子电池使用的碳负极材料主要是MCMB和石墨。

尽管人们对嵌锂碳负极已有大量的实践经验,但在构效关系方面仍在一些基本问题有待进一步研究。人们至今无法将不同碳材料间差异甚大的嵌锂行为(即充放电曲线)与材料的物理参数定量地联系起来,因此也难以有针对性地设计新材料。目前有关锂嵌碳机理的有限认识主要依赖于X射线衍射(XRD)研究<sup>[7,8]</sup>。XRD主要反映的是碳材料的微观结构的几何特征,由此可获取碳材料有序微结构的某些参数(如石墨烯片的尺寸层间距 $d_{002}$ 和堆砌的)在嵌锂过程中的变化,并推测储锂的位置和储锂容量,但不能提供与电极电势直接有关的信息,因而不

收稿日期: 2002-09-27

\* 通讯联系人, E-mail: lzhuang@whu.edu.cn

国家自然科学基金(29873034)资助

能定量解释充放电曲线的形状。磁共振技术,包括电子自旋共振(ESR)和 $^7\text{Li}$ 核磁共振(NMR),能提供与嵌入锂相关的电子信息,因而在对理解锂嵌碳机理方面有不可取代的独特作用。本文结合作者多年进行的ESR研究及文献有关的NMR报道,简要综述从此两技术已得到的典型结果,展望今后的可能发展。

## 1 锂嵌碳的 ESR 研究

ESR 是一种检测未成对电子的特效技术,研究对象包括自由基,过渡金属离子,晶体结构缺陷,载流子等。ESR 很早就被用于碳材料研究<sup>[9]</sup>,碳材料的 ESR 信号有多种可能的来源,包括载流子电子、自由基和结构缺陷等。

ESR 用于锂嵌碳研究至今尚不很多。Matsumura 等<sup>[10]</sup>用 ESR 研究了带状碳膜的嵌锂,观察到 Li 的嵌入使 ESR 强度和线宽发生改变。Takemi 等<sup>[11]</sup>对由二萘嵌苯制备的无序碳 PBDC (perylene-based disordered carbon) 进行了不同嵌锂深度的非现场 ESR 考察,并将一个宽 ESR 信号强度的变化归因于嵌锂碳 Fermi 能级上电子态密度的变化,但未予详细讨论。

本文作者于 1995 年首次报道了锂嵌入石油焦炭的现场 ESR 研究<sup>[12]</sup>并提出根据 ESR 数据推算嵌锂碳材料 Fermi 能级电子态密度  $D(E_F)$  的方法;随后对测试技术和数据处理都作了改进<sup>[13]</sup>。以下,为说明  $D(E_F)$  的重要性以及它与锂嵌入碳电极充放电曲线的关系,须先简要回顾锂嵌入碳的能带模型。

在锂嵌碳过程中,碳作为锂离子宿主(host)的同时也获得了来自外电路的电子。根据能带模型,这些电子因都将逐一填入碳的电子能带最低空轨道,导致 Fermi 能级上升,电极电势负移。Fermi 能级随嵌锂量上升的程度和快慢取决于碳的电子能态密度分布,即  $D(E_F) \sim E_F$  曲线。从热力学的角度分析,碳电极充放电曲线上电势的移动  $\varphi$  可分解为两个组成部分,即上述 Fermi 能级的移动  $E_F$  和碳/溶液界面电势差的变化 ( ${}^c\phi^0$ ):

$$\varphi = E_F/e + ({}^c\phi^0) \quad (1)$$

式中  $e$  代表电子电荷。Gerischer 等将这两方面分别称为电子贡献和离子贡献<sup>[14]</sup>。 $E_F$  可由电子能态密度函数  $D(E_F)$  求得:

$$E_F(x) = \int_0^x \frac{dx}{D(E_F, X)} \quad (2)$$

$x$  代表嵌锂深度(LiC<sub>6</sub>);而

$$({}^c\phi^0) = \frac{RT}{F} \ln a = \frac{RT}{F} \ln f + \frac{RT}{F} \ln x \quad (3)$$

则取决于  $\text{Li}^+$  在碳中的活度  $a$  的变化,  $f$  为  $\text{Li}^+$  在碳中的活度系数,目前还不能直接测量。当  $\text{Li}^+$  在碳中浓度不大时,  $f$  应接近于 1。通常溶液中离子浓度增大活度系数也相应增大。如果类似的情况也发生在锂嵌碳中,则  $f$  的增大应在接近满嵌锂时最明显,即随  $\text{LiC}_6$  的  $x$  增大而变到大于 1,特别是当  $x$  接近 1 时,  $f$  迅速增大。倘若这种情况确实发生,那么碳电极在恒电流充电(嵌锂)到接近充满时,其电极电势的负移将越来越快,并在充电曲线上于接近 0V (相对于金属 Li) 处出现明显地朝负电势方向的弯曲。但实际的充电曲线通常并不显示这种突然弯

曲, 因此, 作为初级近似, 可将式(3)中的  $f$  取作 1.

一般而言, 碳材料(不论嵌锂与否)的 ESR 信号有两类来源 其一是载流子电子的自旋, 称 Pauli 自旋; 另一是局域化自旋, 称 Curie 自旋, 前者 ESR 强度与温度无关, 后者与绝对温度成反比 对样品进行变温 ESR 测试或在有利的情况下对室温 ESR 谱线进行拟合<sup>[15]</sup>, 可将此两类自旋拆分, 从而得到 Pauli 自旋强度 根据固体物理理论, 本文首先采用定量 ESR 技术计算 Fermi 能级电子态密度<sup>[12]</sup>:

$$\chi_{\text{Pauli}} = \beta^2 D(E_F) \quad (4)$$

式中  $\beta$  代表 Bohr 磁子,  $\chi_{\text{Pauli}}$  为经标定的 Pauli 自旋 ESR 强度 从现场 ESR 测试得到不同  $x$  值的  $D(E_F, x)$ , 在活度系数不变的近似下, 利用式(1)~(3)即可计算出按能带模型机理嵌锂的充放电曲线  $x \sim \phi$

实验碳材料嵌锂并不完全遵循能带模型 从中和电子方面看, 这意味着有部分中和电子不进入能带, 而是局域化的 能带模型机理在总嵌锂量中的贡献依碳材料而异, 由于各种碳材料的能带结构不同, 其  $x \sim E_F$  关系曲线并不一样 因此, 实测某碳材料的  $D(E_F)$  曲线对深入理解该材料嵌锂行为的构效关系至关重要

实验表明石油焦炭和合成石墨的放电曲线都比较陡, 其容量分布处在相当宽的电势范围内(图略). 图 1 示出这两种碳材料的现场 ESR 测试结果, 对比两者的  $x \sim \phi$  及其相应的放电曲线可知, 能带模型机理对两种材料嵌锂的贡献都随电势的负移(充电深度增大)而增加; 即使到达最大嵌锂容量(对金属 Li 接近 0 V)能带模型贡献仍不足一半, 但相对而言, 此时合成石墨的贡献部分较大些, 这可能与有序性相对较高有关 就作者所知, 图 1 是将独立测定的物理参数与锂嵌碳电极充放电曲线定量联系之首例

## 2 $^7\text{Li}$ -NMR 研究主要进展

磁性核  $^7\text{Li}$  的天然丰度为 97.6%, 这为应用 NMR 研究 Li 的化合物(包括锂嵌碳)提供了有利条件 从 NMR 谱线的位移可推测  $^7\text{Li}$  原子核附近的电子状态, 从而了解 Li 的价态和所处化学环境 但由于技术上的困难, 有关锂嵌碳的现场  $^7\text{Li}$ -NMR 研究至今未报道

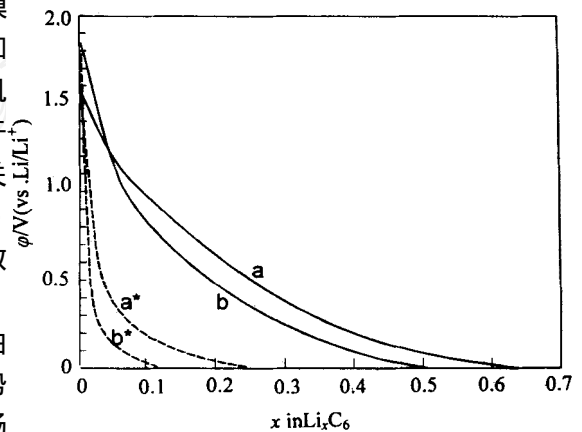


图 1 由现场 ESR 数据推算的能带模型机理对嵌锂的贡献 a 和 b 分别为合成石墨及石油焦炭电极嵌锂的实测放电曲线; a\* 和 b\* 为相应的由 ESR 数据计算出的能带模型机理嵌锂贡献

Fig. 1 The contribution of band model mechanism to lithium intercalation calculated from the in-situ ESR data a and b are experimental discharge curve of lithiated synthetic graphite and petroleum coke electrodes, a\* and b\* are the contribution of band model mechanism to lithium intercalation calculated from ESR data corresponding to a and b

Li 化合物的 NMR 位移一般是由与化学键相关联的局域化电子加在共振核上的附加磁场引起的,称为化学位移。决定锂嵌碳中  $^7\text{Li}$  NMR 峰位的因素除化学位移外,另有一种重要的甚至有人认为是主导的位移,称为 Knight 位移。Knight 位移是由载流子电子的顺磁性引起的(在磁场中此顺磁性导致一附加磁场,使  $^7\text{Li}$  的谱线位移)。金属 Li 的 NMR 位移达  $260 \times 10^{-6}$  (相对于 LiCl 水溶液),被归因于大量载流子电子引起的 Knight 位移。

锂嵌碳 NMR 研究的关键是谱峰指认。由于碳材料品种多样,结构复杂,再加上嵌锂容量各不相同,嵌锂碳的 NMR 位移颇为多变,从几个  $1 \times 10^{-6}$  到本文数十甚至上百个  $1 \times 10^{-6}$  均有报道。目前对这些谱峰的指认还不完全一致。比较统一的认识是  $(45 \pm 5) \times 10^{-6}$  处的 NMR 谱线源于深度嵌锂 ( $x = 0.5 \sim 1$ ) 石墨化结构中的  $\text{Li}^+$ , 属于 Knight 位移。

目前,对 NMR 位移明显小于  $45 \times 10^{-6}$  信号的指认尚存在分歧。高度石墨化的碳材料在低嵌锂深度下出现的小位移信号 ( $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6}$ ) 仍被认为从属 Knight 位移<sup>[16]</sup>; 而对非高度石墨化的碳材料(包括硬碳和低热处理温度的软碳),其十几  $1 \times 10^{-6}$  以下的位移,有的认为是代表共价结合的 Li, 有的则认为源于离子型络合物。

一典型的  $^7\text{Li}$  NMR 研究实例是 Tatsumi 等<sup>[17]</sup> 报道的在 700 ~ 3 000 之间分别于 6 个不同热处理温度 (HTT) 下得到的 MCMB 样品之第 1 周充电(嵌锂)后的放电(脱锂)曲线和满嵌锂时的  $^7\text{Li}$  NMR 测试结果(见图 2)。又从 XRD 测试可知,经 3 000 处理的 MCMB,其中石墨结构约占 4 成 ( $P_1 = 0.4$ ), 放电容量主要电位区间在 0.25 V 以下。图 2 中相应的 NMR 信号可分解成  $45 \times 10^{-6}$  和  $27 \times 10^{-6}$  两个峰,二者强度之比约 3 : 1, 分别被指认为对应于 AB 型石墨和旋转错位结构。随着 HTT 的降低,后者的比例增大;至 2 000 时只能看到  $27 \times 10^{-6}$  的峰。但当 HTT 降到 1 000 及 700 时,上述两种谱线都消失,出现了 NMR 位移分别为  $18 \times 10^{-6}$  和  $7 \times 10^{-6}$  的新线,此时其储锂容量相当大;如 HTT 为 700 样品的  $x$  值甚至达到约 1.2, 超过了有序石墨的理论容量。该作者认为在这种储锂位置中可能形成了离子型络合物,从而,与锂离子配对的电子是定域的,不加入载流子行列,故无大的 Knight 位移。此观点与本文的 ESR 研究结果(中和电子部分进入能带,其余定域)不谋而合。

超过  $\text{LiC}_6$  的“额外”储锂容量一直是研究者特别关心的热点。一种有残留氢的低 HTT 硬碳材料,储锂量大于  $\text{LiC}_6$ , 但容量分布在较宽电势范围。Dai 等<sup>[18]</sup> 用  $^7\text{Li}$  NMR 的氢去耦合效应研究了这种低温热处理碳,发现有可察觉的去耦合效应。此表明在这一样品中锂附近不超出 0.3 nm 的范围内有质子,但未生成化合物  $\text{HLi}$ 。Tatsumi 等<sup>[19]</sup> 另文中报道了一种不可石墨化的 (non-graphitizable) 石油沥青纤维, HTT 1 000 ~ 1 200 时,  $x$  约达 1.2。值得注意的是,这种碳材料的放电曲线于 0.1 V 以下有一显著平台,同时  $^7\text{Li}$  NMR 位移随电势负移而增大,至 0 V 时达到  $110 \times 10^{-6}$ 。这一位移较之石墨  $\text{LiC}_6$  约大  $45 \times 10^{-6}$ , 表示存在一种新的嵌锂位置。该作者<sup>[20]</sup> 对  $110 \times 10^{-6}$  峰进行了变温 NMR 研究,发现当温度降到 -30 以下时该峰分裂成一个  $20 \times 10^{-6}$  的低场峰和一个大于  $100 \times 10^{-6}$  的高场峰。前者被指认为是存在于类石墨微结构中的 Li, 后者称作为带有金属性的 Li (NMR 位移大,类似金属的 Knight 位移), 这可能是存在于有序微畴微腔中的 Li 族。上述两种成份的 NMR 峰强度比之对数与温度倒数成直线关系(范特荷夫图),表明二者处于平衡分布,两者之间的交换速度于室温时很快,因而显示为单一峰。而在低温当交换过程的时间尺度大于 NMR 时间尺度 ( $10^{-6}$  s) 时,不同状态显示各自的

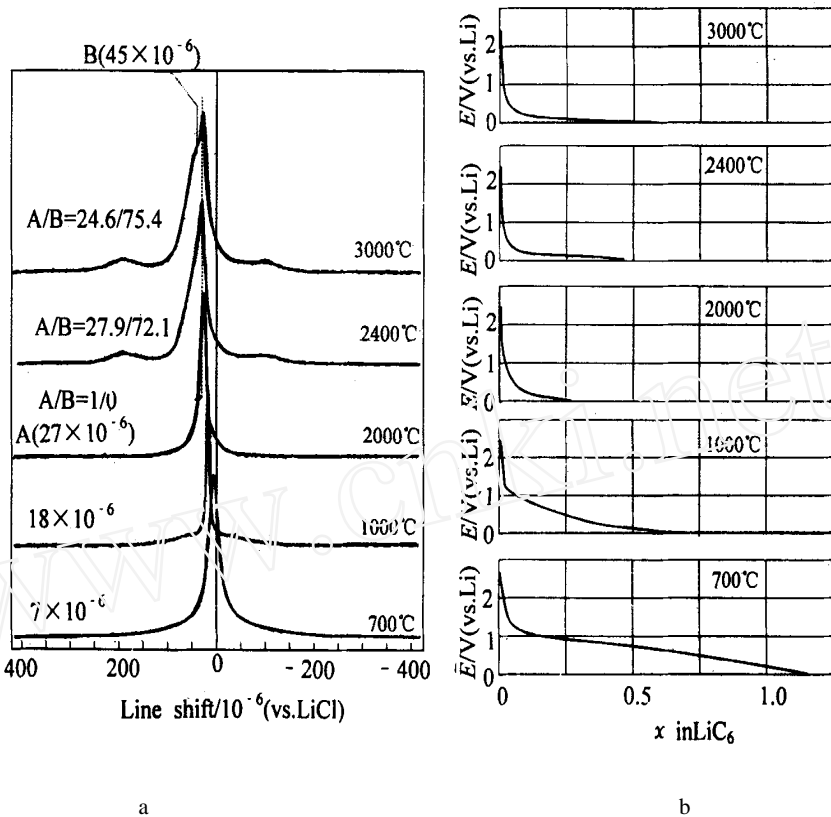


图 2 不同温度热处理的MCMC 嵌锂后的  ${}^7\text{Li}$  NMR (a) 和充电(嵌锂) (b) 曲线(引用文献 [17]) (a) 中 A/B 表示  $27 \times 10^{-6}$  与  $45 \times 10^{-6}$  峰强度之比

Fig 2  ${}^7\text{Li}$  NMR (a) and charge (lithium intercalation) (b) curves of MCMC samples treated at different temperatures (according to reference [17]) A/B in (a) is the intensity ratio of peak  $27 \times 10^{-6}$  to peak  $45 \times 10^{-6}$

NMR 峰 相似地, Guerin 等<sup>[21]</sup>用降温 NMR 研究储锂硬碳, 发现有 3 个相互交换的 NMR 峰, 分别被指认为层间嵌入 Li 共价结合 Li 和类金属 Li Sato 等<sup>[3]</sup>报道了在氢气中 800 °C 热处理的聚对苯乙烯有高达 1000mAh/g 储锂容量, 相当于达到了  $\text{LiC}_2$  他们还发现与“额外”容量相对应的 NMR 是  $-0.62 \times 10^{-6}$  的劳伦兹线形峰, 并指认为是  $\text{Li}_2$  分子。

从现有的锂嵌碳 NMR 研究结果看, 大致可以得到如下推论: 在高度石墨化的碳材料中, 锂主要以离子的形式存在, 电子进入碳的能带成为载流子; 对非石墨化碳材料, Li 与 C (或其表面基团) 之间可能存在化学键, 此时电子并不填入碳的能带而是局域化的。大多数碳材料都是上述两种情况的混合, 即材料中既存在石墨化结构又有无序结构, 所以相互的  ${}^7\text{Li}$  NMR 谱线显示出既有 Knight 位移又有化学位移。石墨化结构的嵌锂电势范围较低 ( $< 0.25\text{V}$ ), 储锂极限为  $\text{LiC}_6$ ; 无序结构的嵌锂电势范围较宽, 但储锂量有可能突破  $\text{LiC}_6$ 。

### 3 从磁共振研究结果看提高储锂量的可能途径

磁共振研究表明,提高碳材料储锂容量的基本途径有二:一是通过改善能带结构调控嵌锂行为,其理想的能带结构是 $D(E_F)$ 在接近电极电势 $0\text{ V}$ (相对于金属锂)时有尽可能大的值,如此可大量储 $\text{Li}^+$ 而 $Fermi$ 能级却上升缓慢,表现为低电势区充放电曲线走势平坦而容量大,此类嵌锂碳的磁共振测试将表现出强的Pauli自旋ESR强度和大的Knight位移;另一是利用非石墨化的无序结构和某些表面基团储锂,其储锂容量不受 $\text{LiC}_6$ 的限制,但由于储锂位置的能量状态较分散,放电容量分布在较宽的电势范围;相应的 $^7\text{Li-NMR}$ 测试表现出强的化学位移信号,而ESR测试则可能有强的Curie自旋信号。

### 4 ESR 和 $^7\text{Li-NMR}$ 的互补性及锂嵌碳磁共振研究展望

如上,ESR和 $^7\text{Li-NMR}$ 都是检测样品中有关电子性质的,但视点不同。二者的测试结果可相互印证,相互补充。例如,NMR理论早就指出Knight位移与载流子的顺磁性成正比,因此应与Pauli自旋ESR强度成正比。在较低嵌锂程度时,Knight位移必小于由 $\text{LiC}_6$ 的 $45 \times 10^{-6}$ ,这就难以与化学位移区分。但如同时获得ESR数据,则有助于Knight位移的指认。另一方面,嵌锂过程中除了Pauli自旋的ESR信号很快增强外,Curie自旋信号也有所增大。后者的本质至今还不清楚,但如对照 $^7\text{Li-NMR}$ 的化学位移则可能给予新的启示。这些互补性蕴藏着磁共振对锂嵌碳研究的巨大潜力,然而至今尚未引起重视(未见文献报道)。要实现ESR和 $^7\text{Li-NMR}$ 互补性的研究,现场 $^7\text{Li-NMR}$ 是关键。现场 $^7\text{Li-NMR}$ 研究锂嵌碳原则上是可能的,但须解决若干技术问题<sup>[22]</sup>,希望不久的将来能见到有关报道问世。对一系列典型碳材料的现场ESR和 $^7\text{Li-NMR}$ 研究必将有力地推进对锂嵌碳构效关系的深入认识。

## Magnetic Resonance Studies on Lithium Intercalation into Carbons

Zhou Xiao-rong, Du Zhen-ming, Zhuang Lin\*, Lu Jun-tao

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The electron spin resonance (ESR) and  $^7\text{Li-NMR}$  magnetic resonance ( $^7\text{Li-NMR}$ ) studies on lithium intercalation into carbons were reviewed based on recently published papers, including those by the authors of this review. Two kinds of electronic spins were found in ESR studies. One corresponds to the charge carrier electrons and is called the Pauli spin. From the ESR intensity of Pauli spins, the curve of the density of electronic states can be deduced for the carbon material studied and, in turn, the contribution of the band model mechanism to the lithium intercalation can be calculated for the given carbon sample. The other is the Curie spin associated with localized spins but its relations with intercalation sites are not clear at present.  $^7\text{Li-NMR}$  measurements revealed a number of dif-

ferent signals, their position and intensity depending on the nature of carbon and the degree of intercalation. It is generally accepted that the NMR peak at  $45 \pm 5 \times 10^{-6}$  corresponds to the  $\text{Li}^+$  of  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $x = 0.5 \sim 1$ ) in the graphitised structure and this peak shift is the Knight Shift. The NMR peaks with a shift below  $45 \times 10^{-6}$  may correspond to the low concentration  $\text{Li}^+$  in the graphitised microstructures or the covalently bonded lithium in the disordered microstructures. It is pointed out that ESR and  $^7\text{Li}$ -NMR are well complementary to one another in the study of lithium intercalation into carbons and combined use of these two techniques will hopefully contribute much to the understanding of the structure-property relationship of lithiated carbons.

**Key words:** Lithium intercalation, Carbonaceous materials, ESR, NMR, Lithium ion batteries

## References

- [1] Kanno R, Takeda, Y, Ichikawa T, et al Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells[J]. *J. Power Sources*, 1989, 26: 535~ 543
- [2] Mohri M, Yanagisawa N, Tajima Y, et al Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode[J]. *J. Power Sources*, 1989, 26: 545~ 551.
- [3] Sato K, Noguchi M, Demachi A, et al A mechanism of Lithium storage in disordered carbons[J]. *Science*, 1994, 264: 556~ 558
- [4] Dahn J, Zheng T, Liu Y, et al Mechanisms of lithium insertion in carbonaceous materials[J]. *Science*, 1995, 270: 590~ 593
- [5] Tokumitsu K, Fujimoto H, Mabuchi A, et al High capacity carbon anode for Lithium battery (A theoretical explanation)[J]. *Carbon*, 1999, 37: 1599~ 1605
- [6] Endo M, Kim C, Nishimura K, et al Recent development of carbon materials or Lithium batteries[J]. *Carbon*, 2000, 38: 183~ 197.
- [7] Zheng T, Liu Y, Fuller E, et al Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 2581.
- [8] Wu G, Wang C, Zhang X, et al Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 1696~ 1701.
- [9] Castle J. Paramagnetic resonance absorption in graphite[J]. *Phys Rev.*, 1953, 92: 1063
- [10] Matsumura Y, Wang S, Nakagawa Y, et al An electron-spin resonance study of lithium charged carbon electrodes[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 85: 1411~ 1412
- [11] Takami N, Satoh A, Oguchi M, et al  $^7\text{Li}$ -NMR and ESR analysis of lithium storage in a high-capacity perylene-based disordered carbon[J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 283~ 286
- [12] Zhuang L, Lu J T, Aï X P, et al In-situ ESR study on electrochemical lithium intercalation into petroleum coke[J]. *J. Electroanal Chem.*, 1995, 397: 315~ 319
- [13] Zhuang L (庄林). In-situ ESR studies of electrochemical systems[D]. Wuhan: Wuhan University PhD thesis, 1998
- [14] Gerischer H, Decker F, Scrosati B. The electronic and the ionic contribution to the free energy of al-



- kalimetals in intercalation compounds[J] J Electrochem. Soc , 1994, 141: 2 297~ 2 300
- [15] Du Zh M , Zhuang L , Lu J T. Curie and Pauli spins in lithium intercalated MCMB [J] Chinese Chem. Lett , 2001, 12: 163~ 164
- [16] Zaghbi K, Tatsumi K, Sawada Y, et al  $^7\text{Li}$ -NMR of well-graphitized vapor-grown carbon fibers and natural graphite negative electrodes of rechargeable lithium-ion batteries [J] J. Electrochem. Soc , 1999, 146: 2 784~ 2 793
- [17] Tatsumi K, Akai T, Inamura T, et al  $^7\text{Li}$ -Nuclear magnetic resonance observation of lithium insertion into mesocarbon microbeads [J] J. Electrochem. Soc, 1996, 43: 1 923~ 1 930
- [18] Dai Y, Wang Y, Eshkenazi V, et al Lithium-7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium insertion in hard carbon [J] J. Electrochem. Soc, 1998, 145: 1 179~ 1 183
- [19] Tatsumi K, Conard J, Nakahara M, et al Low temperature  $^7\text{Li}$ -NMR investigations on lithium inserted into carbon anodes for rechargeable lithium-ion cells [J] J. Power Sources, 1999, 81~ 82: 397~ 400
- [20] Tatsumi K, Kawamura T, Higuchi S, et al Anode characteristics of non-graphitizable carbon fibers for rechargeable lithium-ion batteries [J] J. Power Sources, 1997, 68: 263~ 266
- [21] Guerin K, Menetrier M, Fevrier-Boubier A, et al A  $^7\text{Li}$ -NMR study of a hard carbon for lithium-ion rechargeable batteries [J] Solid state ionics, 2000, 127: 187~ 198
- [22] Gerald R E, Klingler R, Sandi G, et al  $^7\text{Li}$ -NMR study of intercalated lithium in curved carbon lattices [J] J. Power Sources, 2000, 89: 237~ 243