

УДК 539.143.43:546.34'73-31

ЯМР  $^1\text{H}$  И  $^7\text{Li}$  В ДЕФЕКТНОМ КОБАЛЬТИТЕ  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ © 2007 Д.Г. Келлерман<sup>1</sup>, С.П. Габуда<sup>2</sup>, Н.А. Журавлев<sup>1</sup>, А.С. Семенова<sup>1</sup>, Т.А. Денисова<sup>1</sup>, Р.Н. Плетнев<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 мая 2006 г.

В интервале температур 120–330 К получены спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ . Показано, что с ростом температуры происходит как плавное, так и скачкообразное изменение контактных сдвигов ЯМР  $^7\text{Li}$ . Наблюдаемые эффекты объяснены заселением возбужденных состояний ионов кобальта. Обнаружено скачкообразное изменение ширины резонансной линии в зависимости от температуры, которое связано с особенностями диффузионного движения ионов лития. Расчет формы линии ЯМР  $^1\text{H}$  позволил определить соотношение одно-, двух- и трехспиновых протонных группировок в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** кобальтит лития, ЯМР, электропроводность, магнитная восприимчивость, диффузия, полярон.

## ВВЕДЕНИЕ

Характерной чертой бинарного оксида  $\text{LiCoO}_2$  является его способность к обратимой реакции электрохимического удаления лития с получением фаз переменного состава  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [1]. В связи с этим в настоящее время кобальтит лития рассматривается как один из наиболее эффективных катодных материалов для химических источников тока. Высокая диффузионная подвижность лития и структурная устойчивость кобальтита в процессе электрохимической деинтеркаляции обусловлены слоистым характером структуры этого оксида (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) [2], допускающим присутствие большого количества вакансий в литиевом слое (рис. 1). Однако извлечение лития из  $\text{LiCoO}_2$ , являющееся составной частью электрохимического процесса, сопровождается изменениями электронной и кристаллической структур (окисление ионов кобальта  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ , делокализация электронов [3]; упорядочение вакансий [4]), которые могут оказывать существенное влияние на функциональные свойства материала. Поэтому исследование дефектных кобальтитов лития представляет несомненный интерес [5–8]. В первую очередь это относится к изучению такой практически важной характеристики как внутрислоевая диффузия лития. Диффузия лития в кобальтите осуществляется по вакансионному механизму [9] и поэтому во многом определяется ближайшим окружением ионов щелочного

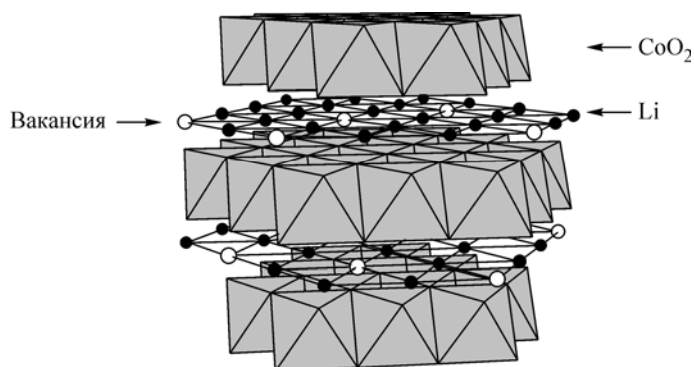


Рис. 1. Фрагмент структуры дефектного кобальтита лития

\* E-mail: Pletnev@ihim.uran.ru

металла. В данной работе метод ЯМР использован для выяснения процессов подвижности ионов лития и сверхобменного взаимодействия с участием этих ионов в структуре дефектного кобальтита.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кобальтит  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  получен путем экстракции лития из суспензии  $\text{LiCoO}_2$  в 0,8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Время обработки составляло 520 мин. Рентгенофазовый анализ, проведенный на рентгеновском автодифрактометре STADI-P в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, показал, что полученный образец является однофазным и имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = 2,8039(7)$ ,  $c = 14,304(6)$  Å (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Содержание лития в образце определено атомно-адсорбционным методом с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer 503.

Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  получены с помощью спектрометра широких линий на частотах 15,3, 23,6, 34,0 и 35,2 МГц. При измерении сдвигов в качестве эталона использовали водный раствор  $\text{LiCl}$ . Ошибка в определении величины сдвига линии  $\sim 0,1$  Гс.

Для анализа состава протонсодержащих примесей при комнатной температуре выполнено исследование спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на частоте 22 МГц с калибровкой чувствительности, позволяющей проводить количественные определения содержания водорода в образце [3], и на частоте 90 МГц — для обнаружения возможной зависимости формы резонансной линии от внешнего магнитного поля.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ протонсодержащих примесей по данным ЯМР  $^1\text{H}$ .** Присутствие водорода в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  связано с тем, что серная кислота по отношению к слоистому оксиду  $\text{LiCoO}_2$  является не только дегидратирующим, но и гидролизующим агентом. Кроме того, возможна незначительная сорбция воды на поверхности кристаллов и в межслоевом пространстве. По данным количественного анализа содержание водорода в исследованных образцах составляет 2,8 мг/г, что соответствует формуле  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,13$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , записанные на частоте 22 МГц, практически симметричны, их можно представить как суперпозицию трех компонент, соответствующих одно-, двух- и трехспиновым протонным группировкам в составе гидроксильных групп, молекул воды и ионов оксония. Выполненный в соответствии с [10, 11] расчет формы линии позволил найти геометрические параметры:  $R(\text{OH}—\text{OH}) = 2,1$ ,  $R(\text{H}—\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = 1,67$ ,  $R(\text{H}—\text{H})_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,54$  Å. Относительное содержание группировок определено как  $n_{\text{OH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 38,5:44,0:17,5$ . Спектры, полученные на частоте 90 МГц, несколько уширены, асимметричны и имеют отличный от нуля сдвиг максимума линии поглощения от центра резонанса. Это может свидетельствовать о присутствии протонов в литиевых слоях, где ощущается взаимодействие с ионами  $\text{Co}^{4+}$ .

**Данные ЯМР  $^7\text{Li}$ .** Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ , полученные при температурах от 120 до 330 К, приведены на рис. 2. Спектры не обнаруживают четкой триплетной структуры, компоненты которой обусловлены переходами по магнитному квантовому числу  $m$ :  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ . Для спектров характерна сравнительно большая ширина  $\Delta H$  и сдвиг  $\delta$  относительно диамагнитного эталона  $\text{LiCl}$  в сторону сильного магнитного поля. Кроме того, при  $T > 200$  К в спектрах появляется узкая бесструктурная линия (сдвинутая относительно широкой), интенсивность которой возрастает. Еще одной особенностью полученных спектров является то, что их ширина (расстояние между крайними экстремумами первой производной) является немонотонной функцией напряженности внешнего магнитного поля  $B_0$  и частоты ЯМР  $^7\text{Li}$  (рис. 3).

Ширина  $\Delta H$  спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  может быть обусловлена тремя механизмами: 1) квадрупольным уширением спектров ЯМР  $^7\text{Li}$ , связанным с взаимодействием ядер  $^7\text{Li}$  (спин 3/2) с неоднородным электрическим полем в местах локализации этих ядер; 2) диполь-дипольными взаимодействиями, в том числе с косвенным обменным взаимодействием с ядрами  $^{59}\text{Co}$ ; 3) магнитным электронно-ядерным взаимодействием ядер лития с парамагнитными ионами

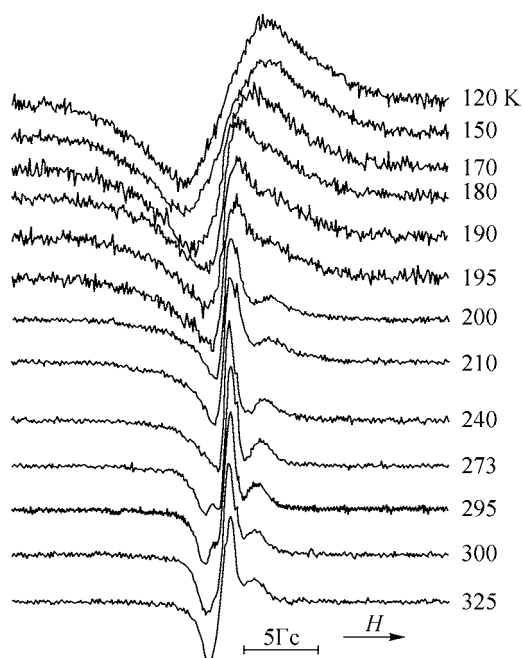


Рис. 2. Трансформация спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  в зависимости от температуры

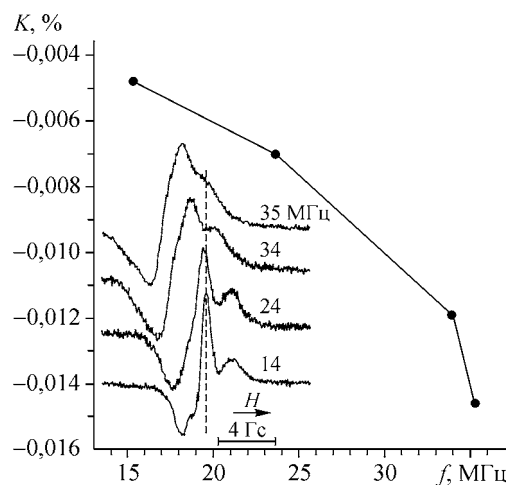


Рис. 3. Трансформация спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ , записанных при комнатной температуре, в зависимости от частоты генерации  $f$ . Частотная зависимость  $K$ -сдвига нуля производной резонансной линии относительно сигнала эталона. Вертикальная черта показывает положение эталона  $\text{LiCl}$

$\text{Co}^{4+}$ . С чем связан немонотонный характер изменения ширины линии в зависимости от поля (см. рис. 3)? Очевидно, что роль диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов парамагнитных ионов  $\text{Co}^{4+}$  и ядер  $^7\text{Li}$  не может быть основной, так как величина локального магнитного поля вблизи парамагнитного иона строго пропорциональна напряженности внешнего магнитного поля. Можно предположить, что в данном случае источником наблюдаемой немонотонной зависимости ширины линии от поля спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  является обменное взаимодействие ядер лития  $^7\text{Li}$  и кобальта  $^{59}\text{Co}$ . Важно отметить, что механизм возникновения нелинейности в подобной системе связан с вкладом квадрупольного взаимодействия ядер  $^{59}\text{Co}$  (спин  $I = 7/2$ ) с градиентом электрического поля в месте локализации этих ядер. Как правило, для ядер  $^{59}\text{Co}$  характерны достаточно большие константы квадрупольного взаимодействия, а для слабых полей  $B_0$  в области используемых нами частот ЯМР существенны квадрупольные эффекты второго порядка. Их вклад во взаимодействие  $^7\text{Li}$ — $^{59}\text{Co}$  обратно пропорционален приложенному полю, что может объяснять наблюдаемую полевою зависимость спектров ЯМР  $^7\text{Li}$ .

Механизм обменного взаимодействия ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{59}\text{Co}$  объясняется в рамках общей теории электронно-ядерных взаимодействий и, в частности, возмущающим влиянием магнитных моментов этих ядер на электронные оболочки ионов [11]. Благодаря перекрыванию электронных оболочек ионов возмущающее влияние магнитных моментов ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{59}\text{Co}$  затрагивает электронные системы всех ионов, связанных частично ковалентными взаимодействиями, в том числе промежуточные (мостиковые) ионы по типу  $\text{Li}^+—\text{O}^{2-}—\text{Co}^{3+}$ .

Квадрупольное уширение спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  обусловлено отличием реального расположения ядер лития в структуре от идеального. Согласно идеализированным структурным данным [2], ионы лития расположены в центрах октаэдров из атомов кислорода радиусом  $\sim 1,40 \text{ \AA}$ . В подобных условиях квадрупольная константа обращается в нуль, если октаэдрическая группировка не искажена. Кристаллохимический критерий устойчивости октаэдрической группировки из ионов  $\text{O}^{2-}$  требует, чтобы соотношение между радиусами катиона было больше  $R(\text{C})/R(\text{A}) = 0,41$ , но меньше 0,73. Реальное соотношение  $R(\text{Li}^+)/R(\text{O}^{2-}) \approx 0,43$ , что близко к нижнему пределу устойчивости, в котором анионы "соприкасаются". Эффект сильного кулоновского отталкивания анионов в подобных группировках может приводить к нарушению ближнего порядка, что ведет к понижению устойчивости литий-кислородных координационных полиэд-

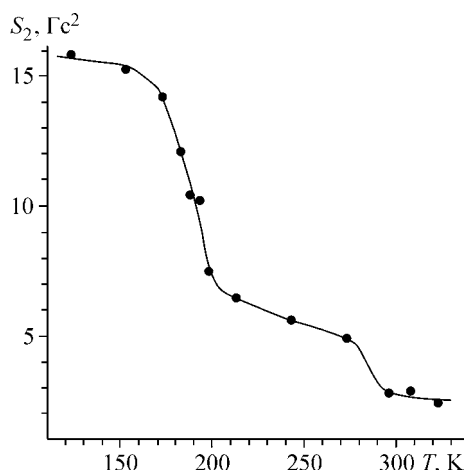


Рис. 4. Температурная зависимость второго момента линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$

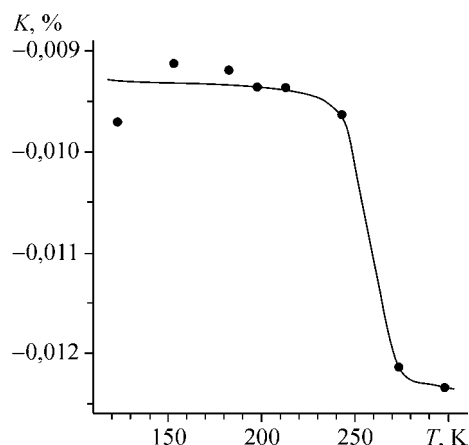


Рис. 5. Температурная зависимость сдвига резонансной линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$

ров и к их искажению. Поскольку искажения данного типа являются малыми, то их трудно фиксировать методами рентгено- и нейтронодифракционного анализа порошковых образцов.

При повышении температуры диффузионное движение ионов лития по всем позициям в неидеальной слоистой структуре может сопровождаться флуктуациями градиента электронной плотности (ГЭП) и усреднением констант квадрупольной связи (ККС). Усредненное значение ККС в высокотемпературной области соответствует расположению ионов лития в центрах октаэдров идеализированной структуры, при этом величина ККС близка к нулю (для идеальной октаэдрической структуры). Наличие двух компонент, узкой и широкой, в спектрах при комнатной температуре (см. рис. 2) можно объяснить существованием кластеров с неидеальной слоистой структурой с нецентральными положениями ионов лития и симметризованной структуры с центральным положением ионов лития, которые участвуют в трансляционном движении. Сведения о микронеоднородном строении дефектных кобальтитов лития приведены в [12]. Поскольку центры тяжести компонент не совпадают, то можно предположить, что двум состояниям соответствует бимодальный характер электропроводности  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ , включающий и динамику ионов лития, и миграцию электронных дырок.

На рис. 4 представлена температурная зависимость интегральной характеристики линии ЯМР — второго момента  $S_2$  (погрешность в определении  $S_2$  не превышает 10 %). На фоне постоянного уменьшения величин  $S_2$  с ростом температуры наблюдаются скачки вторых моментов при  $\sim 180$  К и  $\sim 280$  К. Общее понижение уровня значений связано с рассмотренным выше усреднением ККС, а также с тем, что с увеличением температуры уменьшаются локальные магнитные поля вблизи парамагнитных ионов  $\text{Co}^{4+}$ , и, следовательно, их диполь-дипольное взаимодействие с ядерными магнитными моментами ионов лития. Скачки вторых моментов отражают усиление диффузионного движения ионов лития по всем нецентральным позициям в реальной структуре нестехиометрического кобальтита. Известно, что подобное значительное усиление диффузии при достижении определенной температуры наблюдается для ряда родственных соединений, например,  $\text{LiCuO}_2$  ( $T \sim 400$  К) [13] и  $\text{LiNiO}_2$  ( $T \sim 500$  К) [14]. Кроме того, Накамура с соавторами [14] обнаружили резкое сужение сигнала ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при температурах выше 400 К и в стехиометрическом кобальтите лития и связали его также с ростом подвижности дефектов в литиевой подрешетке. Таким образом, можно утверждать, что скачок второго момента при  $\sim 180$  К связан с изменением ширины узкой компоненты спектра, относящейся к областям с большим содержанием дефектов, а при 280—300 К происходит сужение широкой компоненты, за которую ответственны менее подвижные ионы лития, расположенные в позициях, локальное окружение которых близко к стехиометрическому. Следует отметить, что аномалия  $S_2$  в области  $\sim 180$  К соответствует особенностям протекания фазового перехода полупроводник—металл в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ , обнаруженного ранее [12].

Наблюдаемые отклонения центра резонанса от положения сигнала диамагнитного эталона (рис. 5) обусловлены как металлическим характером проводимости (сдвиг Найта), так и существованием сверхобменного взаимодействия между слаболокализованными моментами ионов кобальта по цепочке:  $\text{Co}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ . Электропроводность в подобной системе можно связывать с миграцией дырок при переходах  $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$ . Одновременно происходит перенос плотности  $d$ -электронов ионов  $\text{Co}^{4+}$  на ионы  $\text{Li}^{+}$  с участием орбиталей, построенных из  $s$ -орбит атомов лития и  $2p$ -орбит атомов кислорода. Трехвалентный кобальт, содержащийся в  $\text{LiCoO}_2$ , находится в низкоспиновом состоянии  $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3(e_g)^0$ , в котором трехкратно вырожденный уровень  $t_{2g}$  полностью занят, а двукратное состояние  $e_g$  остается вакантным (незаселенным). В результате химической деинтеркаляции в нестехиометрических по литию кобальтатах  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  возникают дефекты,  $\text{Co}^{4+}$ , являющиеся парамагнитными центрами. По данным [15], четырехвалентный кобальт в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  также находится в низкоспиновом состоянии  $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^2(e_g)^0$ . Естественно говорить о том, что сдвиги ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$  представляют собой суперпозицию температурно-независимых найтовских и контактных (магнитных сверхтонких) сдвигов. Резкое изменение сдвига при приближении температуры к комнатной (см. рис. 5) может быть интерпретировано как результат заселения возбужденных состояний ионов кобальта. В некотором приближении их можно рассматривать как комбинации  $(t_{2g})^x/(e_g)^y$ . Поскольку возбужденные орбитали, как правило, характеризуются более высокой степенью делокализации, то можно полагать, что при деинтеркаляции должно иметь место возрастание перекрывания с атомами кислорода и рост степени переноса электронной плотности на ионы  $\text{Li}^{+}$ , что согласуется с экспериментальными данными.

Авторы признательны д.ф.-м.н. С.Г. Козловой за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-03-32355, 06-03-32517) и Интеграционного проекта УрО—СО—ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. // Mater. Res. Bull. – 1980. – **15**, N 6. – P. 783.
2. Orman H.J., Weisman P.J. // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1984. – **40**. – P. 12.
3. Goodenough J.B., Manthiram A., Wnietrzewski B. // J. Power Sources. – 1993. – **43-44**. – P. 269.
4. Shao-Horn Y., Levasseur S., Weill F. et al. International Meeting on Lithium Batteries, June 23—28, 2002, Monterey, California. – Meeting Abstracts, Ab. №293.
5. Menetrier M., Saadune I., Levasseur S., Delmas C. // J. Mater. Chem. – 1999. – **9**, N 5. – P. 1135.
6. Monotoro L.A., Abbate M., Rosolen J.M. // Electrochem. Solid State Lett. – 2000. – **3**, N 9. – P. 410.
7. Itanishi N., Fujiyoshi M., Takeda Y. et al. // Solid State Ionics. – 1999. – **118**. – P. 121.
8. Келлерман Д.Г., Карелина В.В., Блиновсков Я.Н., Гусев А.И. // Журн. неорг. химии. – 2002. – **47**, N 6. – P. 884.
9. van der Ven A., Ceder G. // Electrochem. Solid State Lett. – 2000. – **3**, N 7. – P. 301.
10. Габуда С.П., Козлова С.Г., Владимирский И.Б. и др. – Патент РФ № 2087904. Изобретения. – 1996. – **3**. – P. 130.
11. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Иностран. лит-ра, 1965.
12. Келлерман Д.Г., Галахов В.Р., Семенова А.С. и др. // ФТТ. – 2006. – **48**, N 3. – P. 510.
13. Nakamura K., Moriga T., Sumi A. et al. // Solid State Ionics. – 2004. – **176**, N 7-8. – P. 837.
14. Nakamura K., Ohno H., Okamura K. et al. // Ibid. – 2000. – **135**. – P. 143.
15. Julien C. // Ibid. – 2003. – **157**. – P. 57.