

文章编号: 1000-324X(2007)01-0084-05

岩盐型 LiTiO_2 的合成和表征

裴先茹, 张顺利, 张经纬, 杨建军, 金振声
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

摘要: 在常压、 110°C 用浓 LiOH 水溶液和粉末 TiO_2 (锐钛矿) 反应的方法, 合成了岩盐型 LiTiO_2 , 并采用 TEM、XRD、XPS、TG/DTG 等手段对岩盐型 LiTiO_2 进行了表征. 结果表明, 采用该方法制得的岩盐型 LiTiO_2 为纳米颗粒状的非化学计量物质, 在 $\leq 500^\circ\text{C}$ 其晶型是稳定的, 在室温下它有较强的吸水性.

关键词: 岩盐型 LiTiO_2 ; XPS; LiOH ; Li^+ 离子电池

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Rock Salt-type LiTiO_2

PEI Xian-Ru, ZHANG Shun-Li, ZHANG Jing-Wei, YANG Jian-Jun, JIN Zhen-Sheng
(Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

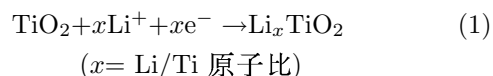
Abstract: Rock salt-type LiTiO_2 was prepared by treating TiO_2 (anatase) powder with concentrated aqueous solution of LiOH at 110°C under atmospheric pressure and characterized by means of TEM, XRD, XPS and TG/DTG. The results show that rock salt-type LiTiO_2 prepared by this method is a nanosized non-stoichiometric compound. Its crystal form is stable at annealing temperature $\leq 500^\circ\text{C}$. In air ambience, the rock salt-type LiTiO_2 possesses stronger water absorption.

Key words rock salt-type LiTiO_2 ; XPS; LiOH ; Li^+ ion battery

1 引言

自从 Sony 再充电式 C/LiCoO_2 电池诞生以来, 已经开发出许多以 LiCoO_x 、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_x 为正电极材料, 石墨为负电极材料的 Li^+ 电池体系^[1,2]. 石墨电极尚有一些不足之处, 如: 初始容量损失 (initial loss of capacity), 结构变形 (structure deformation), 比表面积小等^[3,4]. 为了改善性能, 过渡金属氧化物材料 (如: WO_3 , MoO_3 , TiO_2) 的研究引起了人们的关注^[3,5~7], 其中以 TiO_2 (锐钛矿) 为基础材料的研究已有相关报道^[8,9].

Li^+ 在 TiO_2 中具有固态扩散能力, 其电化学反应式可以表示为:



据有关文献报道, 在 TiO_2 中最大 Li^+ 嵌入量 $x=0.5\sim 1.0$, 这决定于温度和试验技术^[8~16]. TiO_2 (锐钛矿) 具有四方 (tetragonal) 晶型, Cava 等用中子衍射法测定了正丁基锂与 TiO_2 (锐钛矿)

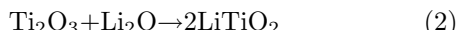
反应产物的结构: 在 Li^+ 嵌入 TiO_2 生成 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 时, 宿主晶胞向正交相 (orthorhombic) 扭曲 (锐钛矿 TiO_2 的晶胞参数为 $a=3.784\text{\AA}$, $b=3.784\text{\AA}$, $c=9.515\text{\AA}$, $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 的晶胞参数为 $a=3.8082\text{\AA}$, $b=4.0768\text{\AA}$, $c=9.0526\text{\AA}$), $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 在 500°C 以上加热后, 可得到立方尖晶石结构的 LiTi_2O_4 ($a=8.403\text{\AA}$), LiTi_2O_4 在室温下与正丁基锂可进一步反应生成 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, 但其尖晶石结构仍然保持不变 ($a=8.376\text{\AA}$)^[11,17]. Wagemaker 等改用 X 射线衍射法测定了正丁基锂与 TiO_2 (锐钛矿) 反应产物 Li_xTiO_2 的结构, 当 $x < 0.6$ 时, 锐钛矿 TiO_2 和钛酸锂两相共存, $x=0.7$ 时, 全部锐钛矿相转变为钛酸锂结构^[16]. Fattakhova 等以 0.6mol/L LiOH 与 TiO_2 (P25, Degussa) 在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 高压釜中进行水热合成, 均获得尖晶石型 Li-Ti-O 化合物, 利用 XRD 和 ^7Li MAS NMR 研究, 确定组成为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0\sim 1$, $\delta=0.3$ 和 0.5)^[18,19]. Zhang 等以钛酸纳米管 (hydrogen titanate nanotubes) 与 LiOH 水溶液进行交换反应, 获得一

收稿日期: 2006-01-10, 收到修改稿日期: 2006-04-07

作者简介: 裴先茹 (1975-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 金振声. E-mail: zhenshengjin@henu.edu.cn

维尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 这一形态的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有高比表面积和良好的电化学性质^[20,21], Zhou 等曾对由纳米管晶化为锐钛矿型的 TiO_2 , 进行电化学嵌入 / 脱嵌 Li^+ 的研究^[22].

近来, 岩盐型 Li-Ti-O 化合物受到人们的关注. 岩盐型 LiTiO_2 与尖晶石型 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 均属面心立方晶系, 由于 Li^+ 在 TiO_2 结构中的结合位置不同, 它们的晶胞参数各异, 因而物理 - 化学性能以及 Li^+ 在 TiO_2 中的扩散性能也将会变化. 岩盐型 LiTiO_2 通常采取高温烧结和高温电化学合成方法制备, 如: Lecerf 在 1000°C , 用 Ti_2O_3 与 Li_2O 反应制得 LiTiO_2 ($a=4.140\text{\AA}$, 式 (2) 中 Ti_2O_3 由金属钛还原 TiO_2 制成)^[23]:



Jiang 等在 700°C 熔融的 LiCl 中对 TiO_2 (锐钛矿) 进行电解, 电压在 3.2 和 2.0V 之间, 产物为岩盐型的 LiTiO_2 , 电压低于 1.8V, 产物为尖晶石型的 LiTi_2O_4 ^[24]. 最近我们在较低温度下 ($< 120^\circ\text{C}$) 采用简易的常压化学合成方法, 即用浓 LiOH 水溶液 (5mol/L) 与 TiO_2 (锐钛矿) 反应, 也可制得岩盐型的 LiTiO_2 .

2 实验

2.1 样品的制备

称取 31.47g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市化学试剂一厂) 放入聚四氟乙烯烧杯中, 加入三次蒸馏水 150mL, 配成 5mol/L 的浓 LiOH 溶液, 再加入 2g 粉末 TiO_2 (锐钛矿) (浙江舟山明日纳米材料有限公司), 搅拌均匀后, 转移到聚四氟乙烯烧瓶中, 用油浴加热并搅拌, 油浴温度控制在 $120\pm 2^\circ\text{C}$ (瓶内反应温度为 $110\pm 2^\circ\text{C}$), 72h 后将聚四氟乙烯烧瓶从油浴中取出, 冷却至室温, 瓶内固体用三次蒸馏水洗涤至 $\text{pH}=12.9$, 过滤, 干燥得白色粉末产物. 将产物在马弗炉中经 100、200、300、400 及 500°C 进行处

理.

2.2 样品的表征

用日本 JEM2010 型电子显微镜 (TEM) 测定样品的形貌, 用 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪 (XRD) 分析产物的晶型, 在英国 ISIS300 型 X 光电子能谱仪 (XPS) 上分析样品的 Li 、 Ti 、 O 的价态和表面组成, 用日本的 TG/DTA6300 热分析系统测定样品的热重曲线 (TG) 和微分热重曲线 (DTG). 在瑞士 ESP300E 电子自旋共振仪上测量电子自旋共振谱 (ESR) (以二苯基苦基苯肼 (DPPH) 为参比物).

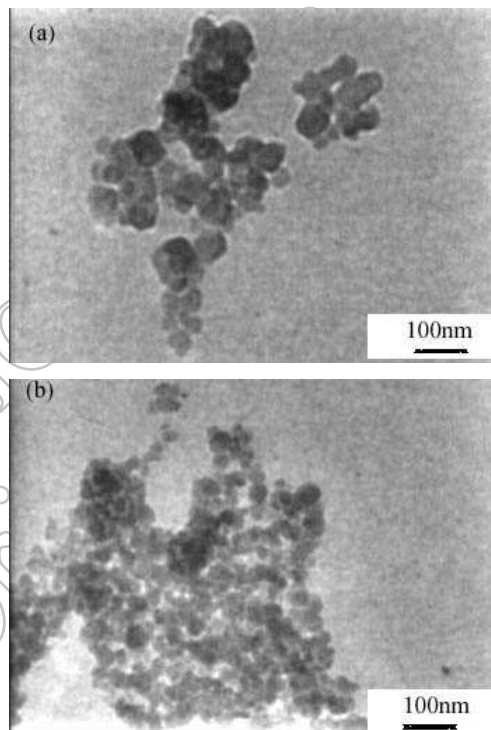


图 1 原料 TiO_2 (a) 和产物 LiTiO_2 (b) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of raw material TiO_2 (a) and product LiTiO_2 (b)

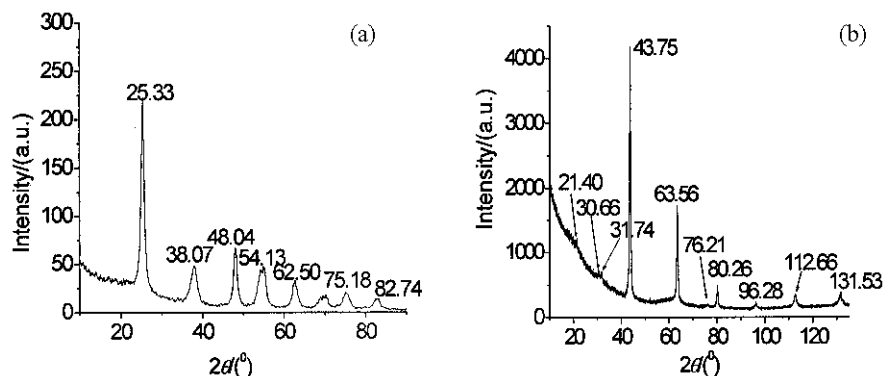


图 2 原料 TiO_2 (a) 和产物 LiTiO_2 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of raw material TiO_2 (a) and product LiTiO_2 (b)

3 结果和讨论

3.1 形貌

图 1(a)、(b) 表明锐钛矿 TiO_2 与浓 LiOH 水溶液反应的产物为颗粒状, 其粒径较原料 TiO_2 小, 约为 20~30nm.

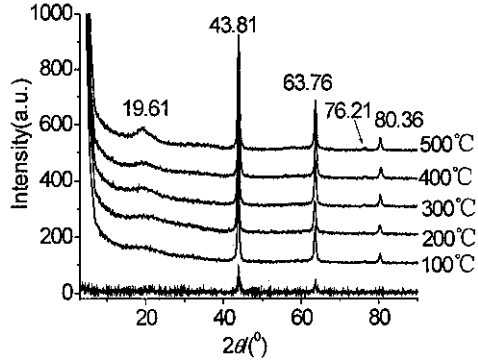


图 3 岩盐型 LiTiO_2 在空气中 100、200、300、400、500°C 处理 2h 后的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of product LiTiO_2 treated at 100, 200, 300, 400, 500°C for 2h

3.2 晶型

图 2(a) 为原料 TiO_2 (锐钛矿) 的 XRD 图谱. 图 2(b) 为产物的 XRD 图谱, 除 $2\theta = 21.40^\circ, 30.66^\circ, 31.74^\circ$ 等弱峰属于 Li_2CO_3 外^[25], 其他峰均与岩

盐型 LiTiO_2 的 JCPDS 标准卡相符 (表 1), 最强峰 $2\theta = 43.75^\circ, a=4.14\text{\AA}$ ^[26]. Li_2CO_3 是由于在反应过程中, LiOH 吸收空气中的 CO_2 生成, 难溶于水, 水洗时未能除去.

表 1 岩盐型 LiTiO_2 的 XRD 参数
(实测值与标准值的比较)

Table 1 XRD parameters of rock salt-type LiTiO_2 (measured value compared with standard)

$h k l$	2θ	d
2 0 0	43.751(43.863)	2.0691(2.0623)
2 2 0	63.558(63.645)	1.4639(1.4608)
3 1 1	76.208(76.370)	1.2493(1.2460)
2 2 2	80.259(80.347)	1.1961(1.1940)
4 0 0	96.285(96.413)	1.0351(1.0332)
4 2 0	112.656(112.71)	0.9264(0.9253)
4 2 2	131.527(131.65)	0.8448(0.8443)

The values in parentheses are the standard values of JCPDS16-0223

图 3 为制得的岩盐型 LiTiO_2 在空气中 100~500°C 处理后的 XRD 图谱, 说明盐岩型 LiTiO_2 在 $\leq 500^\circ\text{C}$ 是稳定的, 几个主要峰位置未变, 且无尖晶石型 Li-Ti-O 化合物的 $[111](2\theta = 18.5^\circ)$ 和 $[333]$

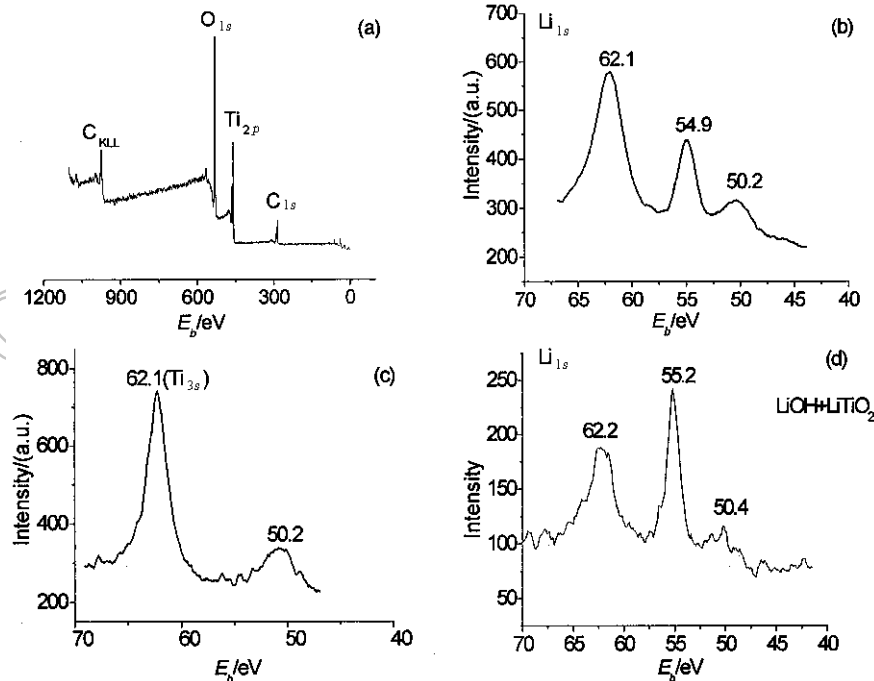


图 4 Li 的 XPS 分析

Fig. 4 XPS spectra for Li

- (a) Survey spectrum of LiTiO_2 ; (b) Li_{1s} spectrum of LiTiO_2 ; (c) Spectrum of TiO_2 scanning between 40-70eV;
(d) Li_{1s} spectrum of $\text{LiOH/LiTiO}_2=1:1$ (mass ratio)

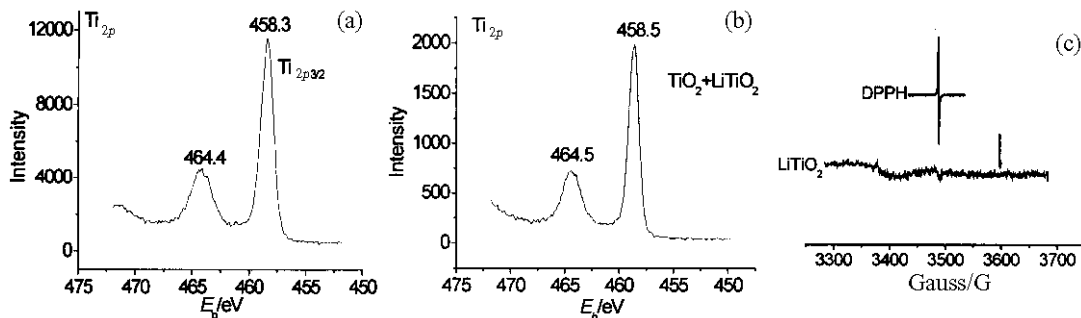
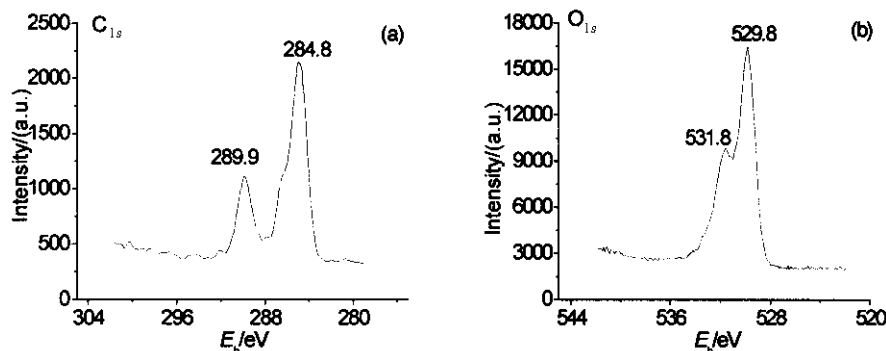
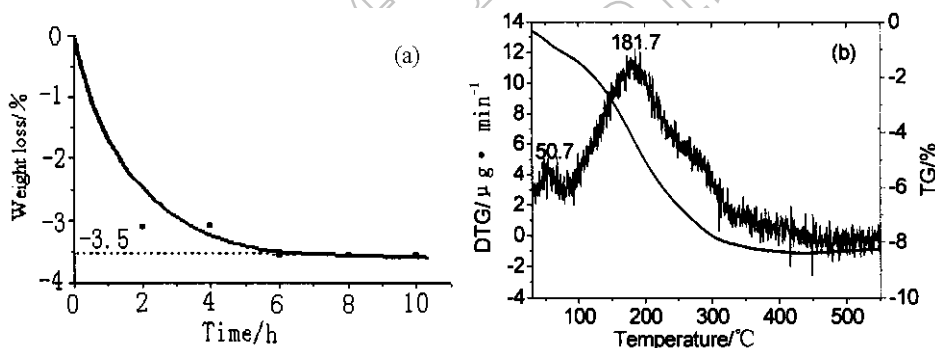


图 5 Ti 的 XPS 分析及产物的 ESR 谱

Fig. 5 XPS spectra of Ti and ESR spectra of the product

(a) Ti_{2p} spectrum of LiTiO_2 ; (b) Ti_{2p} spectrum of $\text{TiO}_2/\text{LiTiO}_2=1:1$ (mass ratio); (c) ESR spectra of DPPH and product LiTiO_2

图 6 产物的 C_{1s} 谱 (a) 和 O_{1s} 谱 (b)Fig. 6 XPS spectra of C_{1s} (a) and O_{1s} (b) of the product图 7 LiTiO_2 样品的 (a) 80°C 真空失重曲线和 (b) TG, DTG 曲线Fig. 7 Weight loss curve (a) and TG/DTG curve (b) of LiTiO_2 samples

($2\theta = 57.2^\circ$) 衍射峰出现^[18,19]。但随着处理温度升高, 在 $2\theta = 19.61^\circ$ 处出现一弱峰, 此峰在已知 Li-Ti-O 化合物的 JCPDS 标准卡中未找到归宿, 有待进一步研究确定。

3.3 表面元素组成和价态

盐岩型 LiTiO_2 是非化学计量的固态物质, 图 4(a) 为制得盐岩型 LiTiO_2 的 XPS 全谱, 由于 Li 对 $\text{Al K}\alpha$ 激发的光电截面 (photoelectric cross section) 小^[27], XPS 信号较弱, 为此, 在测 Li_{1s} 谱时, 我们延长了对样品的扫描时间 ($\times 8$), 获得图 4(b), 在 $40\sim 70\text{eV}$ 之间出现 E_b (结合能) = 50.2 、 54.9 、 62.1eV 三个峰。为了确定 Li 的峰位, 对单一 TiO_2 (锐钛矿) 在相同能量区间亦延长扫描时间, 获得图 4(c), 以

图 4(b) 减去图 4(c), 则可认定 $E_b=54.9\text{eV}$ 峰代表 LiTiO_2 中 Li 的信号, $E_b=50.2$ 、 62.1eV 峰系由 TiO_2 贡献 (62.1eV 为 Ti_{3s} 能级, 50.2eV 为未知能级)^[28], Li 的价态再以 LiOH 作内标进行确定, 为 +1 价 (图 4(d))。图 5(a) 为 LiTiO_2 的 Ti_{2p} 谱, $E_b(\text{Ti}_{2p_{3/2}})=458.3\text{eV}$, 以 TiO_2 (锐钛矿) 为内标, 测得盐岩型 LiTiO_2 与内标的 Ti_{2p} 谱完全重合 (图 5(b)), 证明 LiTiO_2 中的 Ti 为 +4 价^[28], ESR 测定亦无 $g=1.97$ 的 Ti^{3+} 顺磁峰出现 (图 5(c) 箭头所指处), 这与 Sodergren 等用电化学方法将 Li^+ 嵌入 TiO_2 (锐钛矿) 后, Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 的结果不同^[27]。图 6(a) 为 C_{1s} 谱, $E_b(\text{C}_{1s})=284.8\text{eV}$ 峰是标准的污染碳峰, $E_b(\text{C}_{1s})=289.9\text{eV}$ 峰为 CO_3^{2-} 的碳峰^[28], 后者

与图 2 中存在 Li_2CO_3 的结果是一致的, 图 6(b) 为 O_{1s} 谱, $E_b(\text{O}_{1s})=529.8\text{eV}$ 峰为晶格氧 (O^{2-}) 峰, $E_b(\text{O}_{1s})=531.8\text{eV}$ 峰主要为 OH^- 的氧峰 (还包含少量 CO_3^{2-} 中氧)^[28], $A(\text{O}^{2-})/A(\text{OH}^-)=59:41$ (A =解叠的峰面积), 说明在盐岩型 LiTiO_2 表面有较多的 OH^- 基团存在. LiTiO_2 粉晶表面的相对原子浓度为 Li:26.7, Ti:13.0, O:18.6, Li/Ti 原子比 >1 .

3.4 热重分析

图 7(a) 为岩盐型 LiTiO_2 样品在 80°C 真空下的恒重曲线, 失重量为 3.5%, 为物理吸附水的脱附; 图 7(b) 为该样品恒重后的 TG 和 DTG 曲线, 由于样品恒重后又与大气接触, 在 50.7°C 仍有物理吸附水的小脱附峰出现, 在 $100\sim 350^\circ\text{C}$ 之间失重量约 7%, 峰顶在 181.7°C , 此峰应代表化学吸附水的脱附, 这与在 LiTiO_2 的 O_{1s} 谱上, 有较多的表面 OH^- 基团存在的现象是一致的 (图 6(b)), 说明 LiTiO_2 有较强的吸水性能. Li_2CO_3 的分解温度为 1300°C , 因此, 上述失重不可能由 Li_2CO_3 分解造成, 若有物理吸附的 CO_2 , 亦应在 80°C 真空恒重时脱去.

4 结论

以简单的常压法合成了岩盐型 LiTiO_2 , $a=4.14\text{\AA}$. 岩盐型 LiTiO_2 为非化学计量化合物, XPS 研究表明 $E_b(\text{Li}_{1s})=54.9\text{eV}$, Li 为 +1 价; $E_b(\text{Ti}_{2p_{3/2}})=458.3\text{eV}$, Ti 为 +4 价; XRD 研究表明在 $\leq 500^\circ\text{C}$, LiTiO_2 晶型是稳定的. TG 和 DTG 结果表明, 岩盐型 LiTiO_2 室温下具有较强的吸水性.

致谢 文中 XPS、XRD 测试工作得到李健、郭新勇、张予东等同志的帮助, 在此表示衷心感谢!

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, 2001, **414**: 359-367.
- [2] 李智敏, 仇卫华, 胡环宇, 等 (LI Zhi-Min, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(2)**: 343-348.
- [3] Natarajan C, Setoguchi K, Nogami G. *Electrochim. Acta*, 1998, **43**: 3371-3374.
- [4] Duncan G R. *New Scientist*, London: New Science Publications, March 5, 2005.
- [5] Ahrham K M. *Electrochim. Acta*, 1993, **38**: 1233-1248.
- [6] Auburn J J, Barbero Y L. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**: 368-375.
- [7] Huang S Y, Kavan L, Exnar I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**: L142-L145.
- [8] Bomino F, Busani L, Lazzani M, et al. *J. Power Source*, 1981, **6**: 261-270.
- [9] 陈方, 梁海潮, 李仁贵, 等 (CEHN Fang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(3)**: 537-544.
- [10] Ohzku T, Kodama T, Hirai T. *J. Power Source*, 1985, **14**: 153-166.
- [11] Cava R J, Murphy D W, Zahurak S, et al. *J. Solid State Chem.*, 1984, **53**: 64-75.
- [12] Kavan L, Grazel M, Gilbert S E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 6716-6723.
- [13] Luca V, Hanley T L, Roberts N K, et al. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 2089-2102.
- [14] Wittingham M S, Dines M B. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**: 1387-1388.
- [15] Zachau-Christiansen B, West K, Jacobsen T, et al. *solid State Ionics*, 1988, **28-30**: 1176-1182.
- [16] Wagemaker M, Rvan de Krol, Kentgens A P M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 11454-11461.
- [17] Murphy D W, Cava R J, Zahurak S M, et al. *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**: 413-418.
- [18] Fattakhova D, Petrykin V, Brus J, et al. *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 1877-1885.
- [19] Fattakhova D, Krtil P. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**: A1224-A1229.
- [20] Li Junrong, Tang Zilong, Zhang Zongtai. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**: 894-899.
- [21] Li Junrong, Tang Zilong, Zhang Zongtai. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**: 62-67.
- [22] Zhou Yingke, Cao Lin, Zhang Feibao, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**: A1246-A1249.
- [23] Lecerf A. *Ann. Chim. [Paris]*, 1962, **7**: 513-535.
- [24] Jiang K, Hu X, Sun H, et al. *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 4324-4329.
- [25] JCPDS No. 72-1216.
- [26] JCPDS No. 16-0223.
- [27] Wagner C D, Rigge W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, USA, 1978.
- [28] Sodergren S, Siegbahn H, Rensmo H, et al. *J. Phys. Chem. B.*, 1997, **101**: 3087-3090.