

熔融法制备纳米管 Li-Ti-O 化合物及其表征

裴先茹 王晓冬 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: 在熔融的 LiNO_3 中, 以纳米管钛酸钠为母体进行锂-钠离子交换, 制得了具有高表面积 of 的纳米管 Li-Ti-O 化合物($198.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。XRD、XPS、TG 表征结果表明: 此纳米管 Li-Ti-O 化合物包含两种晶型物质, 即立方尖晶石结构的 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 和锐钛矿结构的 $\text{Li}_x\text{TiO}_2 (x < 0.1)$, Li^+ 在这两种晶型物质中的结合能不同; 在空气中此纳米管 Li-Ti-O 化合物具有较强的吸水性, 化学吸附水在高于 400°C 时才开始脱附。

关键词: 纳米管钛酸钠; 纳米管 Li-Ti-O 化合物; 熔融法; Li 电极材料

中图分类号: O614.111; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2135-06

Preparation and Characterization of Nanotube Li-Ti-O by Molten Salt Method

PEI Xian-Ru WANG Xiao-Dong ZHANG Shun-Li* ZHANG Jing-Wei

YANG Jian-Jun JIN Zhen-Sheng*

(Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

Abstract: Nanotube Li-Ti-O compound with high surface ($198.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) was prepared by the method of treating nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in molten LiNO_3 and characterized by means of TEM, EDS, XRD XPS and TG. The results show that the nanotube Li-Ti-O compound prepared by this method involves two crystal phases. One is spinel $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ and another is anatase $\text{Li}_x\text{TiO}_2 (x < 0.1)$. Li^+ exhibits different Li1s binding energy in the two crystal phases. In ambient air it adsorbs water easily. The chemical adsorbed water is difficult to remove below 400°C .

Key words: nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$; nanotube Li-Ti-O compound; molten method; Li-electrode material

0 引 言

自从 Sony 再充电式 C/LiCoO₂ 电池诞生以来, 已经开发出许多以 LiCoO_x 、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_x 为正极材料(positive electrode material), 石墨为负极材料(negative electrode material) 的 Li 离子电池体系^[1,2]。为了克服石墨负极材料存在的不足之处(如: 初始容量损失, 结构变形, 比表面积小等)^[3,4], 目前一些过渡金属氧化物(如 WO_3 , MoO_3 , TiO_2)材料正在研究中^[5-7], 其中以 TiO_2 为基础的 Li-Ti-O 系列化合物是

较有希望的候选者^[8,9]。

Li-Ti-O 系列包含各种化学计量和非化学计量的化合物 (stoichiometric and nonstoichiometric compound), 它们的晶型各异, 并有各种制备方法。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 插入 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 $a=0.3784 \text{ nm}$, $b=0.3784 \text{ nm}$, $c=0.9515 \text{ nm}$, $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 的晶胞参数为 $a=0.3808 \text{ nm}$, $b=0.4076 \text{ nm}$, $c=0.9053 \text{ nm}$), $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 在 500°C 以上加热后,

收稿日期: 2006-04-11。收修改稿日期: 2006-07-02。

国家自然科学基金(No.20071010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenshengjin@henu.edu.cn

第一作者: 裴先茹, 女, 31 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机纳米材料制备。

可得到尖晶石结构的 LiTi_2O_4 ($a=0.8403\text{ nm}$), LiTi_2O_4 在室温下与正丁基锂可进一步反应生成 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, 但其尖晶石结构保持不变 ($a=0.8376\text{ nm}$)^[10,11]。Wagemaker 等用 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^[12]。Fattakhova 等以 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiOH}$ 与 TiO_2 (P25, Degussa) 在 $120\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 高压釜中进行水热合成, 获得尖晶石型 Li-Ti-O 化合物, 利用 XRD 和 ^7Li MAS NMR 研究, 组成为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0\sim 1, \delta=0.3$ 或 0.5)^[13,14]。岩盐型 LiTiO_2 与尖晶石型 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均属面心立方晶系, 但两者的晶胞参数各异。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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 用 Ti_2O_3 与 Li_2O 反应制得 LiTiO_2 ($a=0.4140\text{ nm}$)^[15]; Jiang 等在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融的 LiCl 中对 TiO_2 (锐钛矿) 进行电解, 电压在 3.2 V 和 2.0 V 之间, 产物为岩盐型的 LiTiO_2 , 电压低于 1.8 V , 产物为尖晶石型的 LiTi_2O_4 ^[16]。

电极材料的比表面积是控制电子进入和离开电极速度的重要参数, 由于石墨比表面积小 (约为 $3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 以石墨为负极材料制成的 Li 离子电池, 不适合用于需要瞬间强电流的设备^[4]。目前, 大比表面积的纳米 Li-Ti-O 化合物的合成和性能研究已引起人们的重视, 如: Zhang 等以氢钛酸盐 (H-titanate) 纳米管和线与 LiOH 水溶液进行交换反应, 获得一维尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 分别具有 238 和 $127\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 比表面积和良好的电化学性质^[17]; Gao 等以锐钛矿纳米棒 (比表面积为 $314\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[18]; Zhang 等以氢钛酸盐纳米管 (比表面积为 $331\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[19] 作为 Li 嵌入宿主, 进行了电化学表征, 显示出它们具有很好的应用前景。本文报道以纳米管钛酸钠 (nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$) 为前驱体, 与熔融 LiNO_3 进行锂-钠离子交换, 成功地制得了纳米管 Li-Ti-O 化合物, 并对其进行了分析和表征。

1 实验部分

1.1 纳米管钛酸钠的制备^[20]

在聚四氟乙烯烧杯中, 将 4 g TiO_2 粉末 (锐钛矿型, 浙江明日纳米材料有限公司产) 边搅拌边加入到 150 mL 的 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH (天津南开化工厂产, 分析纯) 浓溶液中, 待 TiO_2 粉末均匀地分散在 NaOH 浓溶液中后, 再将该悬浮液小心地移入聚四氟乙烯烧瓶中, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中, 恒温磁搅拌反应 24 h , 自

然冷却至室温, 待固体沉淀物沉降后, 倾去上清液, 用三次蒸馏水将固体沉淀物洗至 $\text{pH}=12.5$, 过滤、干燥即得纳米管钛酸钠。

1.2 纳米管 Li-Ti-O 化合物的制备

将 2 g 纳米管钛酸钠粉末与 12 g LiNO_3 (天津市科密欧化学试剂开发中心产) 混合均匀后, 加入小烧瓶中, 在砂浴内加热至 $260\text{ }^\circ\text{C}$ (LiNO_3 熔点为 $253\text{ }^\circ\text{C}$), 恒温反应一定时间后, 自然冷却至室温, 再用三次蒸馏水溶去硝酸锂 (用 1% 的二苯胺浓硫酸溶液检验硝酸根是否被完全除去), 过滤、干燥, 即得纳米管 Li-Ti-O 化合物。纳米管 Li-Ti-O 化合物的 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气处理是在管状炉中完成。

1.3 样品的表征

采用 JEM2010 型电子显微镜 (TEM) 测定样品的形貌 (加速电压为 200 kV), 能量色散分析 (EDS) 在日本电子的 SEM-5600LV 扫描电镜配 X-射线能谱仪 (英国 OXFORD 公司) 获得 (加速电压 30 kV)。在 ASAP2010 比表面积测定仪上测定比表面积和孔分布。用 Philips X'Pert Pro X-射线衍射仪 (XRD) 分析产物的晶型 (采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15405\text{ nm}$, 电压 40 kV , 电流 40 mA), 在 Axis Ultra 型 X 光电子能谱仪 (XPS) 上分析样品的原子价态和表面组成 (采用通过能量 40 eV 的单色化 $\text{Al K}\alpha$ 线做发射源, 功率为 150 W , 真空度是 $7.5\times 10^{-11}\text{ Pa}$, 选择空气中污染碳 (284.8 eV) 作为参考内标)。用 Seiko 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) (空气气氛中, 升温速率: $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 形貌和组成

图 1A 为 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米管的 TEM, 图 1B, C 分别为纳米管 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与熔融 LiNO_3 在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 1.5 h , 7.5 h 后, 再经洗涤和干燥的产物 TEM 图; 产物仍基本保持管状形貌, 从图 1D 管头的 HRTEM 看, 层-层之间界限较不清晰, 层间距约为 0.42 nm , 较 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米管层间距 (0.8 nm) 减小约一半, 管内径为 $7\sim 8\text{ nm}$, 较 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米管内径稍有增大 (图 1A)。 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米管中的钠离子与熔融 LiNO_3 中的锂离子交换速度快, 图 2 的 EDS 分析结果表明, $t=1.5\text{ h}$, 交换产物中钠离子浓度已为零 ($t=4.5\text{ h}$, 7.5 h , 钠离子浓度均为零)。按图 3 吸附-脱附曲线求得其 BET 表面积为 $199\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径 7.8 nm (与 HRTEM 测得的结果相近)。

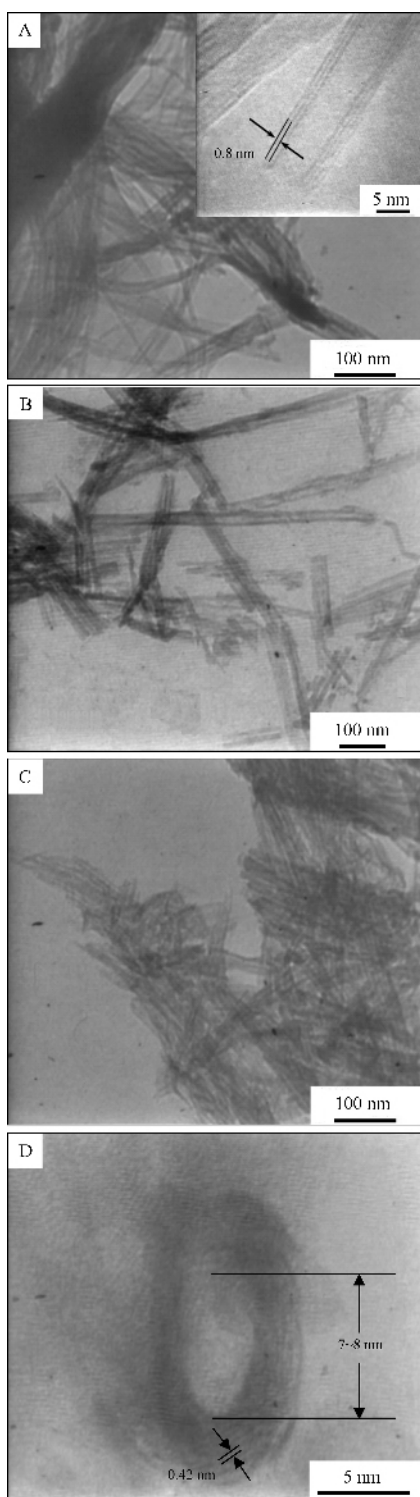
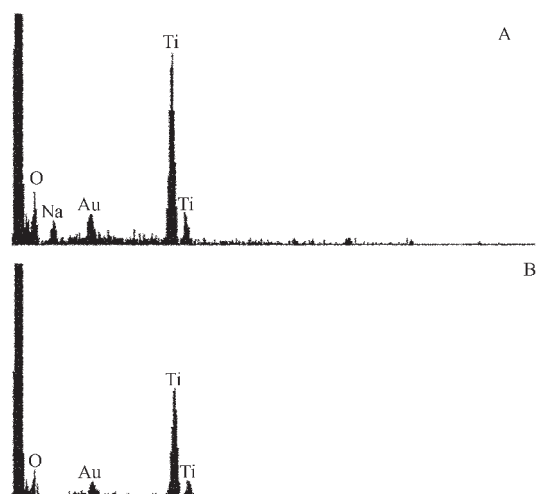


图 1 纳米管 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和不同反应时间产物 (Li-Ti-O 化合物) 的 TEM 图

Fig.1 TEM images of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the products (Li-Ti-O compounds) at different reaction time



A: nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$; B: Li-Ti-O compound ($t=1.5$ h)

图 2 纳米管 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) 和 Li-Ti-O 化合物 ($t=1.5$ h) (B) 的 EDS 谱

Fig.2 EDS spectra of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) and Li-Ti-O compound ($t=1.5$ h) (B)

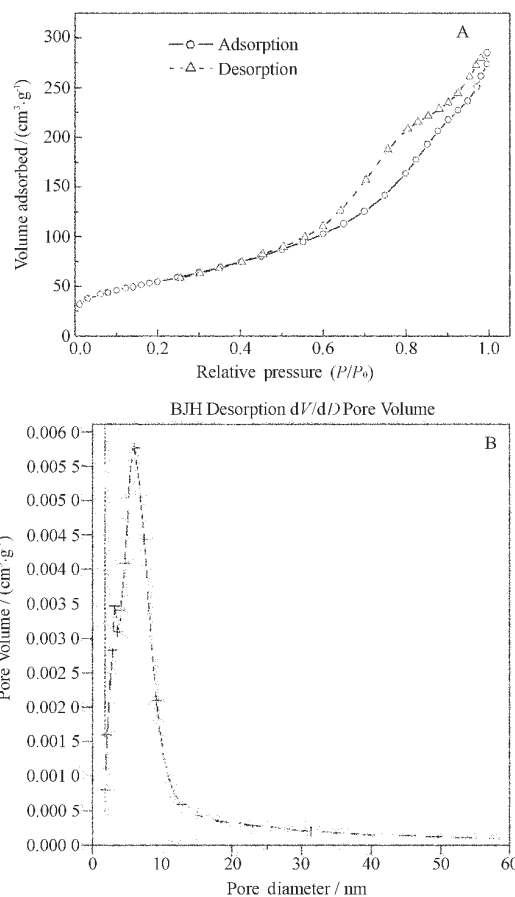


图 3 Li-Ti-O 化合物 ($t=1.5$ h) 的低温氮吸附-脱附等温线 (A) 和 BJH 孔分布 (B)

Fig.3 Low-temperature N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and BJH pore size distribution, (B) for Li-Ti-O compound ($t=1.5$ h)

2.2 所得产物的晶型

在锂-钠离子交换时, 纳米管晶型发生较大变化。图 4 为 260 °C 不同交换时间的 XRD 图, 纳米管 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为正交晶型(orthorhombic)^[20], 而锂-钠离子交换产物包含两种晶型物质: 立方尖晶石结构(spinel)的 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ^[21]和锐钛矿结构(anatase)的 Li_xTiO_2 ($x < 0.1$)^[10,12,22]。当 t 延长时, 两种晶型的衍射峰强均有增加, 但它们的最强峰高的比值($R = h_{18^\circ}/h_{25^\circ} = 0.76$)保持不变(见图 4 插入图), 说明两相处于平衡状态。它们的总包式为 Li_yTiO_2 ($y < 0.6$)。

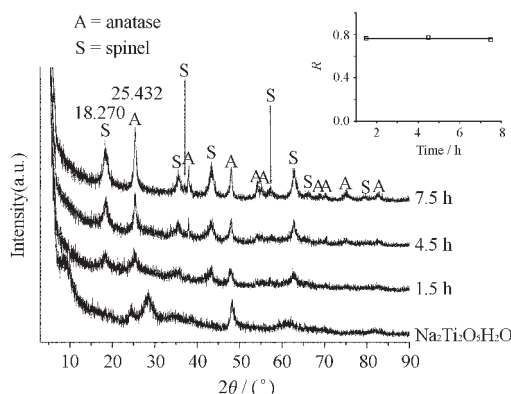


图 4 纳米管钛酸钠及其在熔融 LiNO_3 中不同交换反应时间产物的 XRD 图(插入图: 最强峰高比值 R 与交换反应时间 t 的关系)

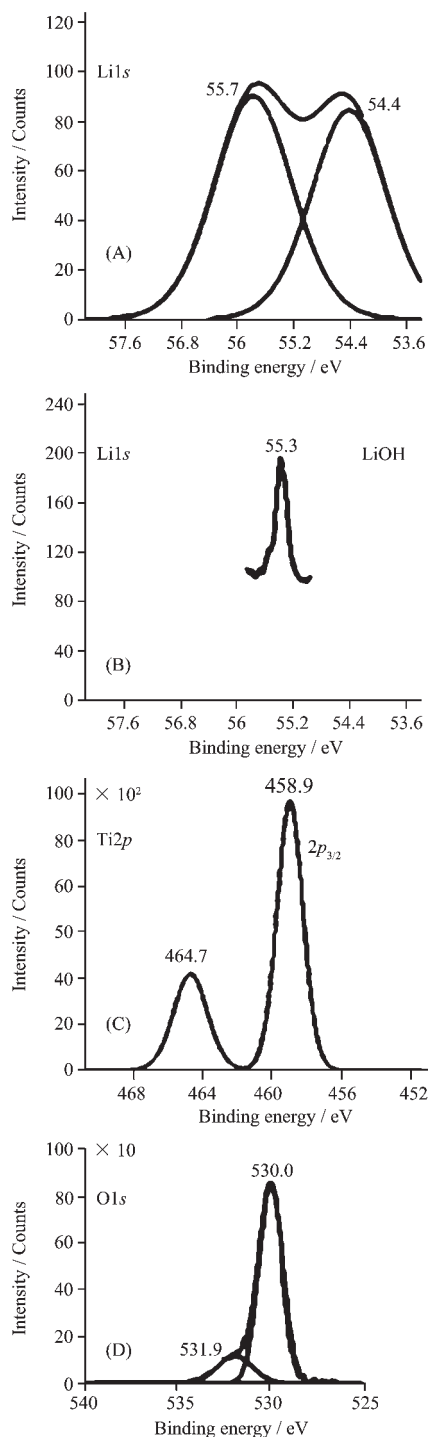
Fig.4 XRD patterns of the nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its ion-exchange products in molten LiNO_3 (inset: the relationship between R and t)

作为电池材料, 要求在放电过程中电极之间的电位保持稳定, Wagemaker 等认为电极中 Li-Ti-O 两相化合物系统, 提供了这样一个电位平台, 正如气-液相通过两相之间的粒子连续交换维持平衡一样, 如果在充电放电过程中只有两相的相对份数(relative phase fractions)的变化, 通过类似交换可维持固态平衡^[23]。因此, 可以认为锂-钠离子交换产物包含两种不同晶型 Li-Ti-O 化合物相, 对作为电池材料使用时, 可能是有利的。

2.3 所得产物中 Li 的化学状态

由于 Li 对 X-光激发的光电截面(photoelectric cross section)小, XPS 信号较弱, 为此, 在测 260 °C 锂-钠交换产物的 $\text{Li}1s$ 谱时, 我们加长了对样品的扫描时间, 图 5A 解叠后, 出现 2 个 $\text{Li}1s$ 峰, E_b (结合能)分别为 55.7 和 54.4 eV, 与图 5B 测得的 LiOH 谱比较 [$E_b(\text{Li}1s) = 55.3 \text{ eV}$], 55.7 和 54.4 eV 应代表 Li^+ 离子的两种化学位移状态, 分别归属于尖晶石和锐钛矿结构中的 Li^+ 。这与 Wagemaker, Luca 等用 ^7Li

MAS NMR 方法鉴定出 Li_xTiO_2 中存在两种化学位移的 Li^+ 结果是一致的^[23,24]。图 5C 为 $\text{Ti}2p$ 谱, $E_b(\text{Ti}2p_{3/2}) = 458.9 \text{ eV}$, Ti 为 +4 价; 图 5D 为 $\text{O}1s$ 谱, 解叠后 E_b



A: $\text{Li}1s$ spectrum

B: $\text{Li}1s$ spectrum of reference compound LiOH

C: $\text{Ti}2p$ spectrum; D: $\text{O}1s$ spectrum

图 5 Li-Ti-O 化合物的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of Li-Ti-O compound

(O1s)=530.0 eV 和 531.9 eV, 分别代表晶格氧(O^{2-})和 OH^- , 表 1 为纳米管 $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 在 260 °C 与硝酸锂交换产物的表面相对原子浓度, Na 为零, 这与图 2 的 EDS 分析结果相符。

表 1 纳米管 $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 与硝酸锂交换产物的表面相对原子浓度

Table 1 Relative surface atomic concentration of Li-Ti-O compound				
Surface element	Li	Ti	O	Na
Atomic / %	16.1	15.9	68.0	0.0

2.4 所得产物的热性质

图 6A 为 260 °C 锂-钠交换 1.5 h 产物的 TG、DTG 曲线, 在 DTG 曲线上, 出现 2 个失重峰, 64 °C 失重峰为物理吸附水的脱附峰, 失重量为 5.6%, 表明锂-钠交换产物在空气中具有较强的吸水性。为了弄清 495 °C 失重峰的性质, 将交换产物在 500 °C 空气中焙烧 2 h 后再测定其 XRD 图, 图 6B 中 500 °C 处理后样品(b)与处理前(a)相比, 两者的衍射峰位完全相同, 证明 500 °C 处理并未引起晶型改变, 因此, 495 °C 失重峰应为较强的化学吸附水的脱附峰(失重量为 3.0%)。但是 500 °C 处理后样品的衍射峰的相对强度发生变化, $R(=h_{18^\circ}/h_{25^\circ})$ 值为 1.3, 而处理前 R

($=h_{18^\circ}/h_{25^\circ}$) 值为 0.76, 显示出 500 °C 温度处理可以提高尖晶石相的比例。

3 结 论

综合上述, 本文报道的通过熔盐离子交换制备 Li_yTiO_2 ($y < 0.6$) 的方法, 具有如下特点:

以 $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 纳米管为前驱体, 制得的 Li_yTiO_2 仍保持纳米管状结构, BET 表面积可达 $199 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

离子交换产物 Li_yTiO_2 包含两种不同晶型的相: 立方尖晶石 $Li_2Ti_2O_4$ 相和锐钛矿 Li_xTiO_2 相 ($x < 0.1$)。

在熔融 $LiNO_3$ 中, 锂-钠离子交换速度快, 且交换完全。

500 °C 处理可以提高尖晶石相的含量, 改变两种不同晶相之间的比例。

致谢: HRTEM, XPS, DG/DTG 的测试得到郭新勇高工, 李健, 张予东硕士的帮助, 在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] Nagaura T, Tozawa K. *Prog. Batteries Solar Cells*, **1990**, **9**: 209~210
- [2] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**, **414**: 359~367
- [3] Natarajan C, Setoguchi K, Nogami G, et al. *Electrochim. Acta*, **1998**, **43**: 3371~3374
- [4] Duncan G-R. *New Scientist*, London: New Science Publications, March 5, **2005**: 256
- [5] Abrahm K M. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**: 1233~1248
- [6] Auborn J J, Barbero Y L. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 638~641
- [7] Huang S Y, Kavan L, Exnar I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**: L142~L144
- [8] Ohzuku T, Takehara Z, Yoshizawa S, et al. *Electrochim. Acta*, **1979**, **24**: 219~222
- [9] Bomino F, Busani L, Lazzani M, et al. *J. Power Source*, **1981**, **6**: 261~270
- [10] Cava R J, Murphy D W, Zahurak S, et al. *J. Solid State Chem.*, **1984**, **53**: 64~75
- [11] Murphy D W, Cava R J, Zahurak S M, et al. *Solid State Ionics*, **1983**, **9~10**: 413~417
- [12] Wagemaker M, Rvan de Krol, Kentgens A P M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 11454~11461
- [13] Fattakhova D, Petrykin V, Brus J, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**: 1877~1885
- [14] Fattakhova D, Krttil P. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**:

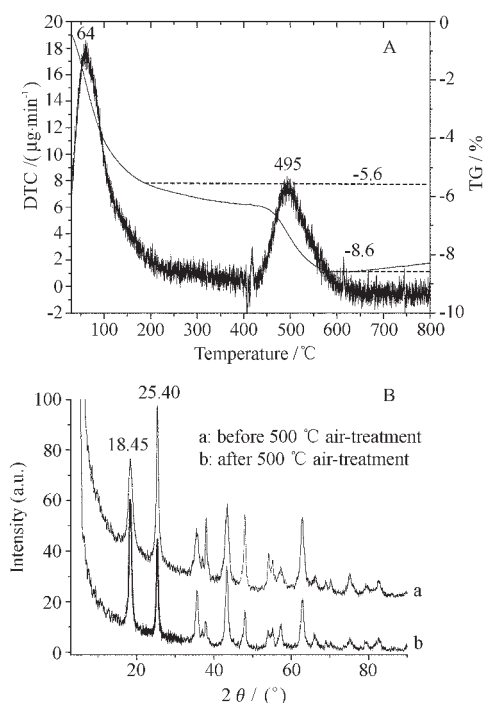


图 6 Li-Ti-O 化合物的 TG、DTG 曲线和在 500 °C 处理前后的 XRD 图

Fig.6 TG/DTG curve(A) of Li-Ti-O compound and its XRD patterns(B)

A1224~A1229

- [15] Lecerf A. *Ann. Chim. [Paris]*, **1962**, **7**:513~535
- [16] Jiang K, Hu X, Sun H, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:4324~4329
- [17] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *Electrochem. Commu.*, **2005**, **7**:894~899
- [18] Gao X P, Zhu H Y, Pan G L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:2868~2872
- [19] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *Electrochem. Commu.*, **2005**, **7**:62~67
- [20] Yang J J, Jin Z S, Wang X D, et al. *Dalton Trans.*, **2003**, **20**:3898~3901
- [21] *JCPDS* 77-1389
- [22] *JCPDS* 84-1286
- [23] Wagemaker M, Kentgen A P, Mulder F M, et al. *Nature*, **2002**, **418**:397~399
- [24] Luca V, Hanley T L, Roberts N K, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:2089~2102