

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的溶胶-凝胶法制备及形成机理

杨建文 钟 晖 钟海云 戴艳阳 赵 绚

(中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083)

摘 要 用溶胶-凝胶法合成了纯尖晶石相纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 并对其形成机理进行了研究。IR 分析表明, 水相中与有机交联剂介质中合成的前驱体结构非常相似, 柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{IV})$ 为单齿方式配位, 钛与氧形成了 $[\text{-O-Ti-O-}]_n$ 聚合链; TG-DTA 和 XRD 分析表明, 前驱体热分解经历了有机物热分解、碳链断裂燃烧与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 形成及晶形成长等阶段; 前驱体在热分解的同时就形成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 钛元素在反应过程中经历了锐钛矿型- TiO_2 中间相, 700 °C 时已成为单一相纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。800 °C 合成粉末的 SEM 研究表明, 产物粒度分布均匀, 为球形颗粒的疏松多孔聚集集体。

关键词 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 溶胶-凝胶法 形成机理

Preparation and Mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Sol-gel Method

Yang Jianwen, Zhong Hui, Zhong Haiyun, Dai Yanyang, Zhao Xuan

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared by sol-gel method with citric acid, titanium salt, lithium hydroxide, and the formation mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was studied. According to IR, TGA-DTA, XRD and SEM analysis, the precursors using or without using organic crosslinking agent had similar combinative characters. Citrate could coordinate with $\text{Ti}(\text{IV})$ through a monodentate, and there were $[\text{-O-Ti-O-}]_n$ chains in the precursors. In air, thermal decomposition of precursors involved in organic and carbon chains oxidation, and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystal formation and growth. Single phase nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were made at 700 °C, and anatase- TiO_2 intermediate phase was experienced. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders made at 800 °C were porous and loose aggregates, and fine particle size distribution.

Key words $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sol-gel method, Mechanism of formation

“零应变”电极材料尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有优良的循环性能和安全性能, 其纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 还具有非常优良的大电流充放电性能, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是较为理想的下一代锂离子电池负极材料^[1~3], 美国、加拿大、欧盟、日本、韩国等国家都在积极研究。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 制备方法主要有固相反应法和溶胶-凝胶法等。固相反应法适合规模化生产, 但固相反应法产物一般为 μm 级颗粒, 粒度分布不均匀, 通常需要进行深度粉碎和精细分级才能获得综合性能较好的目标产物; 溶胶-凝胶法反应物是原子水平混合, 反应温度低, 时间短, 可以合成超细或纳米晶产物, 因此溶胶-凝胶法 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的各项性能明显优于固相反应法^[2]。但是溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 主要采用价格较高的有机物作原料, 致使方法成本较高, 限制了其实际应用。

杨建文 男, 36 岁, 博士生, 现从事电化学电容器研究。*联系人

2004-02-23 收稿, 2004-06-20 接受

柠檬酸钛溶胶-凝胶法已被研究用于制备纳米 TiO_2 和其它钛基复合氧化物, 目前还没有用此方法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的报道。笔者用价格比较低廉的无机物和柠檬酸为原料, 通过工序比较简单的溶胶-凝胶法制备了纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末, 并对溶胶-凝胶法合成的前驱体的组成特征、热反应机理以及产物的生成机理进行了探讨。

1 实验

1.1 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 过程如图 1 所示。实验所用原料均为分析纯试剂。

1.2 仪器与测试

用岛津 IR-450S 红外光谱仪测定前驱体成分的主要特征(KBr 压片); 用 Perkin-Elmer TGS-2 型和 DTA-1700 型热分析仪对前驱体的热分解过程进行热分析(参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 空气流速 100mL/min, 升温速率 20 /min); 日本理学 X 射线衍射仪进行物相和结构分析(50kV \times 100mA, Cu- $\text{K}\alpha$ 1, $\lambda=1.54056\text{\AA}$); JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察粉末形貌。

2 机理分析

2.1 前驱体的 IF 分析

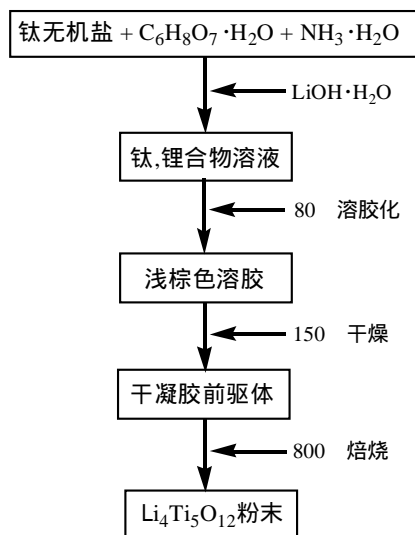


图 1 溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 流程图

Fig.1 Flow chart for the synthesis procedure of by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sol-gel method

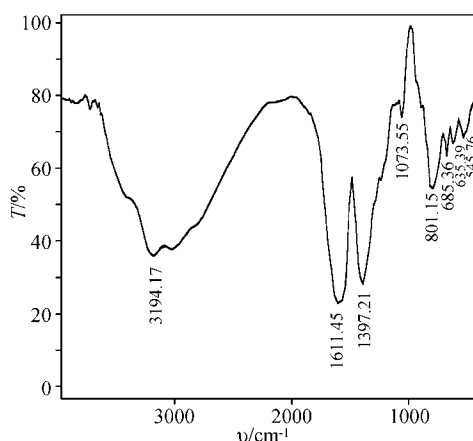


图 2 前驱体的 IR 分析

Fig.2 IR analysis of precursor

有关柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{ })$ 的结合方式的报道还存在诸多分歧: 一般认为柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{ })$ 形成了螯合物, 在乙醇或乙二醇存在下加热产生交联或非交联状聚酯化反应, 金属离子以分子间形式联接, 并认为在水介质中不会形成溶胶-凝胶^[4]。显然大量使用醇类有机物作交联剂极大地限制了方法的实用化。有的文献则证明柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{ })$ 以单齿方式结合^[5]; 有的文献没有使用醇

类交联剂,认为化合物结构中存在 $\text{Ti}=\text{O}$ 键^[6]。本文方法没有使用醇类交联剂,前驱体制备过程在水相中完成,因此有必要对其结构特征进行分析,图 2 为前驱体的 IR 图谱。

羧酸根与金属离子之间有单齿配位、双齿配位和桥式配位等 3 种形式。羧酸根配位后两个伸缩振动的 Δ 值($\Delta=\nu_a-\nu_s$)与相应的游离 RCOO^- 的 Δ 值相比:单齿配位增大,双齿配位减小,桥式配位接近^[6,7]。图 2 中前驱体柠檬酸根 Δ 值为 $214\text{cm}^{-1}(1611.45\text{cm}^{-1}-1397.21\text{cm}^{-1})$,大于柠檬酸钠的 Δ 值(196cm^{-1}),可以认为柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{IV})$ 为单齿配位形式^[6]。

801.15cm^{-1} 面内摇摆振动、 545cm^{-1} 伸缩振动、 685.36cm^{-1} 反对称伸缩振动表明 $[\text{-O-Ti-O-}]_n$ 链的存在,与 970cm^{-1} 左右不存在 $\text{Ti}=\text{O}$ 键拉伸频率一致^[5,8]。 NH_4^+ 峰 $3197\sim 2800\text{cm}^{-1}$, $\delta(\text{Ti-OH})+\nu(\text{H}_2\text{O})$ 峰 1073cm^{-1} 和 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 峰 635cm^{-1} 的存在说明前驱体中有铵根、羟基和水分子存在。

上述水介质合成的前驱体与文献在乙醇介质中制备纳米晶 TiO_2 的前驱体分析结果非常相似^[6],说明采用柠檬酸钛溶胶-凝胶法制备钛基功能材料,可以不使用醇类交联剂,从而可以显著降低方法成本,有利于其工业化应用。

2.2 前驱体的 DT-TG 分析

前驱体在空气气氛下的 TGA-DTA 曲线如图 3 所示。从图 3 观察到,前驱体热分解合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 经历了 4 个阶段:(1)室温 $\sim 198^\circ\text{C}$ 没有热峰出现,净失重率约 3%,此阶段为结合水的挥发或少量前驱体缓慢氧化阶段;(2) 247°C 左右的吸热峰,净失重率约 15%,主要是铵盐和有机物热分解;(3) $300\sim 500^\circ\text{C}$ 具有两个连续放热峰,净失重率约 50%,为前驱体中碳链完全断裂、残余碳燃烧和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体形成阶段。具有两个连续放热峰是柠檬酸与钛(IV)形成配合物的又一证据,因为在相同条件下柠檬酸的 TG 曲线在此温度附近仅出现单放热峰^[9]; (4) $500\sim 900^\circ\text{C}$ 没有明显的热峰和失重,为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的继续形成和晶相生长阶段。

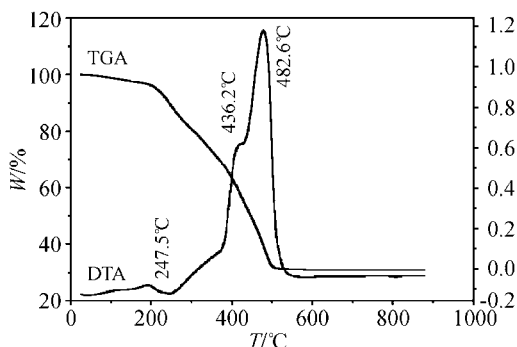


图 3 前驱体粉末的 TGA-DTA 曲线
Fig.3 TGA-DTA curves of precursor powder

2.3 XRD 分析

前驱体 TGA-DTA 分析和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的恒电流充放电测试结果表明,前驱体在 800°C 下煅烧 4h 后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电容量最大。 800°C 下合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 分析结果如图 4(c) 示,产物结晶程度较高,为纯相立方尖晶石型结构。其计算晶格常数 $a=8.36\text{\AA}$, Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 计算晶粒粒径为 37.8nm , 式中: $\lambda=0.154056\text{nm}$, 为 X 射线波长; θ 为半衍射角;

β 为最强峰的半高宽。

为了进一步了解 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 生成机理, 对前驱体在 483 、 700 、 800 下煅烧 4h 产物分别进行了 XRD 分析, 结果如图 4 所示。

前驱体在 483 下热分解 1h 时, 产物中仍然含有少量碳, 4h 后产物接近纯白色。图 4(a) 显示样品的 X 射线衍射峰较弱, 主要为尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和锐钛矿型 TiO_2 , 说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成反应在 500 以下就可以进行, 但是反应还不完全, 中间相和产物结晶也不完全。也说明了水相柠檬酸钛溶胶-凝胶法对反应物已经达到了在分子水平级的混合, 有效缩短了扩散距离, 大幅降低了反应温度(固相反应一般为 800 ~ 1000), 促进了反应的进行; 另一方面, 锐钛矿型 TiO_2 相的存在也说明 $\text{Ti}(\text{IV})$ 经历了锐钛矿型 TiO_2 中间相转化过程。

锐钛矿型 TiO_2 经 700 烧结后将转化为金红石型 TiO_2 [10,11]。为了考察 $\text{Ti}(\text{IV})$ 是否也经历了金红石型 TiO_2 相过程, 选择 700 下烧结产物进行 XRD 测定。图 4(b)中只有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相, 未发现其它 TiO_2 相, 说明在 700 下锐钛矿型 TiO_2 直接生成了尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 没有发现金红石型 TiO_2 中间相过程; 从图 4(b)也可以看出, 此时产物已经全部转化为尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 但各个衍射峰还比较宽, 峰不锐, 说明此时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为纳米晶粒, 其晶形生长还不够完全, 其 Scherrer 公式计算粒径为 36.0nm。当前驱体在 800 加热时, X 射线衍射峰迅速变锐, 说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶形生长已经比较完全, 所以此时电容量也最大。

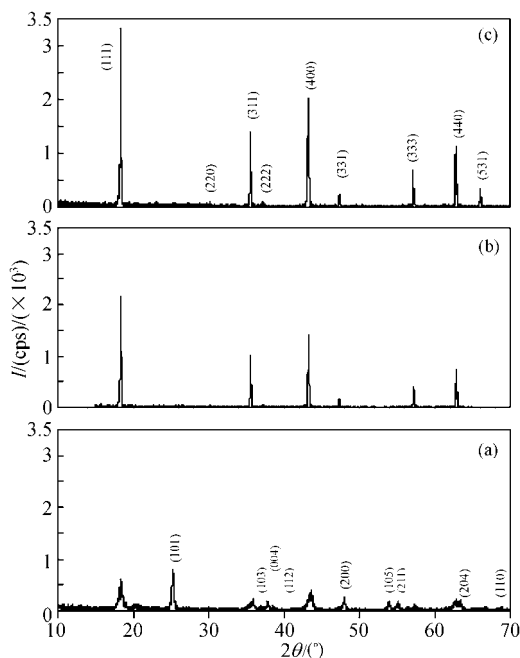


图 4 前驱体不同温度下焙烧产物的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of precursors calcined at different temperature for 4h

(a) 483 ; (b) 700 ; (c) 800

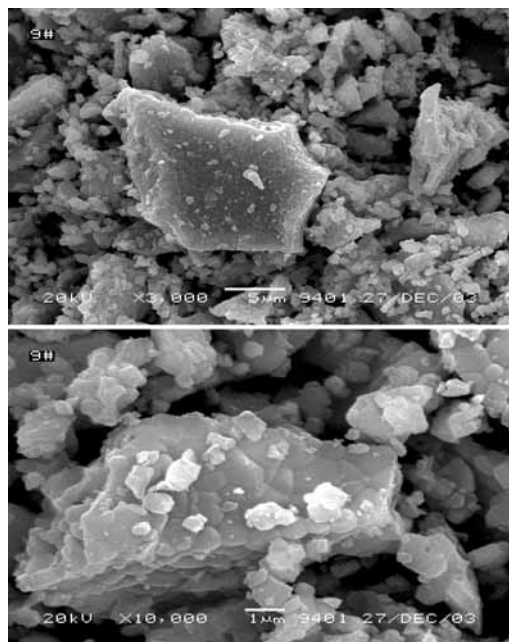


图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sample at 800 for 4h in air

2.4 SEM 分析

图 5 为前驱体在 800 反应 4h 后的扫描电镜照片, 产物为疏松多孔聚集体, 单体颗粒平均

直径约 $1.0\ \mu\text{m}$ ，粒度分布均匀，为类球状，可能由纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶粒聚集而成。

3 结论

(1)水相溶胶-凝胶法和使用有机交联剂法的前驱体中具有相似的结构特征，即柠檬酸根与 $\text{Ti}(\text{ })$ 为单齿配位，而非双齿配位，存在 $[\text{-O-Ti-O-}]_n$ 聚合链，而不存在 $\text{Ti}=\text{O}$ 键。

(2)前驱体烧结过程包括有机物氧化分解、碳链断裂氧化、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的生成等阶段。 $\text{Ti}(\text{ })$ 在生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之前经历了锐钛矿型 TiO_2 中间相。

(3)前驱体在 483°C 时已开始形成尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ， 700°C 时已反应完全， 800°C 时产物电容量最大，此时为球形颗粒聚集而成的多孔体，单体颗粒粒径约为 $1.0\ \mu\text{m}$ ，分布均匀。

(4)该溶胶-凝胶法原料成本较低，可以不使用交联剂，有利于降低方法成本，具有一定使用价值。

参考文献

- [1] M Masatoshi, U Satoshi, Y Eriko et al. J. Power Sources, 2001, 101: 53~59.
- [2] P P Paolo, M Rita, P Lorenzo et al. Solid State Ionics, 2001, 144: 185~192.
- [3] K Ladislav, G Michael. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(2): A39~A42.
- [4] P A Lessing. Ceramic Bulletin, 1989, 68(5): 1002~1007.
- [5] 陈吉书, 徐其亨. 云南大学学报(自然科学版), 1999, 21(4): 309~311.
- [6] 宋宽秀, 谭俊茹, 颜秀茹 等. 硅酸盐通报, 2002, 21(5): 37~40, 53.
- [7] [日]中本一雄 著, 黄德如, 汪仁庆 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 231~244.
- [8] 申泮文, 车云霞. 无机化学丛书, 第九卷(钛分族). 北京: 科学出版社, 1998: 44~45.
- [9] 庄豪仁. 无机材料学报, 1988, 3(1): 27~31.
- [10] G S Devi, T Hyodo, Y Shimizu et al. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 122~129.
- [11] K Kata, K Niihara. Thin Solid Films, 1997, 298: 76~82.