

超胞材料 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的结构、制备及应用

于成龙^{1,2}, 高丹鹏¹, 王 斐³, 郝 欣⁴, Kazumichi YANAGISAWA², Sumio KAMIYA⁵, Takahiro KOZAWA⁶

- (1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021;
2. 高知大学 理学院 附属水热化学研究所, 高知 780-8520;
3. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;
4. 陕西科技大学 管理学院, 西安 710021;
5. 丰田汽车公司, 爱知 471-8572;
6. 大阪大学 焊接研究所, 大阪 567-0047)

摘 要: 综述近几年国内外有关 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 材料的结构、制备方法以及应用的研究进展。详细阐述 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 材料的超胞结构, 讨论可能存在的点缺陷, 研究不同点缺陷对其超胞结构发育的影响; 通过比较固相法、溶胶-凝胶法、燃烧合成法和热水合成法等制备 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉体的典型方法, 指出关键在于改善湿化学工艺方法, 使能获得超细粉体且保证超胞发育良好。分析 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 材料在氚增殖剂、锂离子电池、发光材料和微波介质材料等领域的重要应用。

关键词: $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$; 超胞结构; 缺陷; 固相法; 湿化学法; 应用

中图分类号: TL349

文献标志码: A

Supercell structure, preparation and applications of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

YU Cheng-long^{1,2}, GAO Dan-peng¹, WANG Fei³, HAO Xin⁴, Kazumichi YANAGISAWA²,
Sumio KAMIYA⁵, Takahiro KOZAWA⁶

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, Kochi 780-8520, Japan;
3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
4. School of Management, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
5. Toyota Motor Corporation, Aichi 471-8572, Japan;
6. Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Osaka 567-0047, Japan)

Abstract: Domestic and international development of the structure, preparation methods, and applications of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ was summarized. The supercell structure and the possible point defects in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ were discussed. Besides, the effect of point defects on the supercell structure evolution was investigated. Several typical preparation methods, including the solid state synthesis method, the sol-gel method, the combustion method, and the hydrothermal method, were compared. It is suggested that attention should be paid to the improvement of the wet chemical methods, in order to obtain fine particles with well-developed supercell structure. Some important applications of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ as in the tritium breeders, lithium ion battery, luminescent materials, and microwave dielectric materials were analyzed in details.

Key words: $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$; supercell structure; defect; solid state method; wet chemical method; application

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302159); 科技部中小企业创新基金资助项目(12C26216106760); 陕西省科技厅自然科学基金资助项目(2013JM6017); 陕西省教育厅自然科学基金基础研究计划项目(12JK0459); 陕西省重点创新团队项目(2013KCT-06); 陕西科技大学创新团队基金资助项目(TD12-05)

收稿日期: 2013-09-26; **修订日期:** 2014-02-25

通信作者: 于成龙, 副教授, 博士; 电话: 029-86168688; E-mail: johnyucl@aliyun.com

单斜相偏钛酸锂(β - Li_2TiO_3)作为国际热核试验反应堆计划(International thermo-nuclear experiment reactor, ITER)中非常重要的一类固态氚增殖材料,已引起了国内外研究者的广泛关注^[1-3]。实验研究表明, β - Li_2TiO_3 晶体中存在超胞结构,主要涉及层内(Slab) LiTi_2 层中Ti原子和Li原子以及层间(Interslab)结合相对较弱的纯Li层中Li原子的高度有序化^[4-5],目前该材料在结构方面的研究已取得重要进展。超胞结构是 β - Li_2TiO_3 材料具有特殊性能的基础,而 β - Li_2TiO_3 粉体的制备方法直接决定超胞结构的发育。目前, β - Li_2TiO_3 粉体的制备方法主要分为固相法和湿化学法,各种制备方法在所获得粉体的超胞结构发育完整性和微观形貌均匀性上存在差异^[6-7]。 β - Li_2TiO_3 不仅作为氚增殖剂应用于核聚变领域,而且还可以作为电极材料应用于锂离子电池^[8]和燃料电池^[9]中;作为基体应用于稀土掺杂光致发光材料中^[10],有望实现白光发射;作为微波介质材料应用于电子元器件中^[11]以及应用于离子吸附剂材料^[12]等方面。

β - Li_2TiO_3 材料的制备及性能的研究具有理论及实用价值。我国优质钛源材料较集中,对于 β - Li_2TiO_3 的研究与开发十分必要。本文作者综述近年来国内外 β - Li_2TiO_3 的结构、制备与应用方面研究的进展。结合作者开展的工作,重点讨论 β - Li_2TiO_3 材料超胞结构研究的最新成果,结构缺陷的研究方法;比较各种制备方法对其粉体形貌及超胞结构发育的影响;详细分析 β - Li_2TiO_3 材料的应用及发展趋势。

1 β - Li_2TiO_3 的结构缺陷及研究方法

1.1 β - Li_2TiO_3 的晶体结构

Li_2TiO_3 晶体存在 α 、 β 和 γ 这3种晶型。KLEYKAMP^[13]对其研究发现, α - Li_2TiO_3 是亚稳相,当温度超过300℃时发生向单斜相 β - Li_2TiO_3 的转变。低温时 β - Li_2TiO_3 为单斜相,当温度超过1155℃时, Li_2TiO_3 会发生 β 相向 γ 相的转变, γ - Li_2TiO_3 属于高温立方相。

1954年,德国科学家LANGDIE^[14]最先得出 β - Li_2TiO_3 的单晶结构,发现 β - Li_2TiO_3 结构类似于 Li_2SnO_3 的结构,为Li原子层和 LiSn_2 层交替占据(111)面。但是,关于 Li_2SnO_3 结构中 LiSn_2 层的阳离子排序问题仍存在争议。1969年,DORRIAN等^[15]对 Li_2TiO_3 单晶的结构进行重新测定,确定了Li—O键的平均键长为2.14 Å, Ti—O键的平均键长为1.95 Å。

2008年,KATAOKA等^[4]对 β - Li_2TiO_3 晶体结构进行了精准测试,确认 β - Li_2TiO_3 中存在有序的岩盐结构,属于 $C2/c$ 空间群, $Z=8$,晶格常数为 $a=5.0623$ Å, $b=8.7876$ Å, $c=9.7533$ Å, $\beta=100.212^\circ$, $V=427.01$ Å³,具体参数列于表1。图1(a)所示为 β - Li_2TiO_3 晶体结构示意图,其中Ti原子和O原子以 $[\text{TiO}_6]$ 八面体形式存在,两个相邻 $[\text{TiO}_6]$ 八面体层之间为Li原子,纯Li原子层和 LiTi_2 原子层交替排列。

图1(b)所示为 β - Li_2TiO_3 有序岩盐结构沿 $[100]$ 方向的投影图;图1(c)所示为 β - Li_2TiO_3 (002)超胞晶面中的原子分布图。实验表明, β - Li_2TiO_3 晶体存在超胞结构,由 LiTi_2 层和纯Li层交替排列,呈层状结构。图1(d)所示为超胞的(004)晶面内Li原子和Ti原子的排列方式,两种原子分别处于 α 和 β 位置,最紧密排可以形成单胞 a_{hex} ^[4,15]。DORRIAN等^[15]实验测定的超胞在层内的结构如图1(e)所示,其中, $a_{\text{mon.supercell}}=\sqrt{3}a_{\text{hex}}$, $b_{\text{mon.supercell}}=3a_{\text{hex}}$ 。

β - Li_2TiO_3 超胞中含有48个原子,层间纯Li原子层含有两种位置的Li原子(8个Li1原子和4个Li2原子);层内 LiTi_2 原子层含有两种位置的Ti原子(4个Ti1原子和4个Ti2原子),一种位置的Li原子(4个Li3原子)。因此, β - Li_2TiO_3 的超胞结构可写成 $(\text{Li}_{1/2/3}\text{Li}_{2/3})_{\text{interslab}}(\text{Li}_{3/1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})_{\text{slab}}\text{O}_2$ 。实验结果表明,由于超胞特征晶面(002)中Li原子的活性较高,易产生空位和取代缺陷。图1(f)所示为完美结构 β - Li_2TiO_3 的XRD谱。一般来说,用XRD谱中(002)晶面与 $(\bar{1}33)$ 晶面的衍射峰积分强度之比($I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$),可定量分析 β - Li_2TiO_3 超胞结构的发育情况。计算可得超胞结构发育完全的 β - Li_2TiO_3 晶体的 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为1.59。

表1 β - Li_2TiO_3 的结晶学参数^[4]

Table 1 Crystallographic data of β - Li_2TiO_3 ^[4]

Structural formula	Temperature/K	Crystal system	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\circ)$	$V/\text{\AA}^3$	Z	Theoretical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Measured density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Li_2TiO_3	295	Monoclinic	$C2/c$	5.0623	8.7876	9.7533	100.212	427.01	8	3.415	3.4184

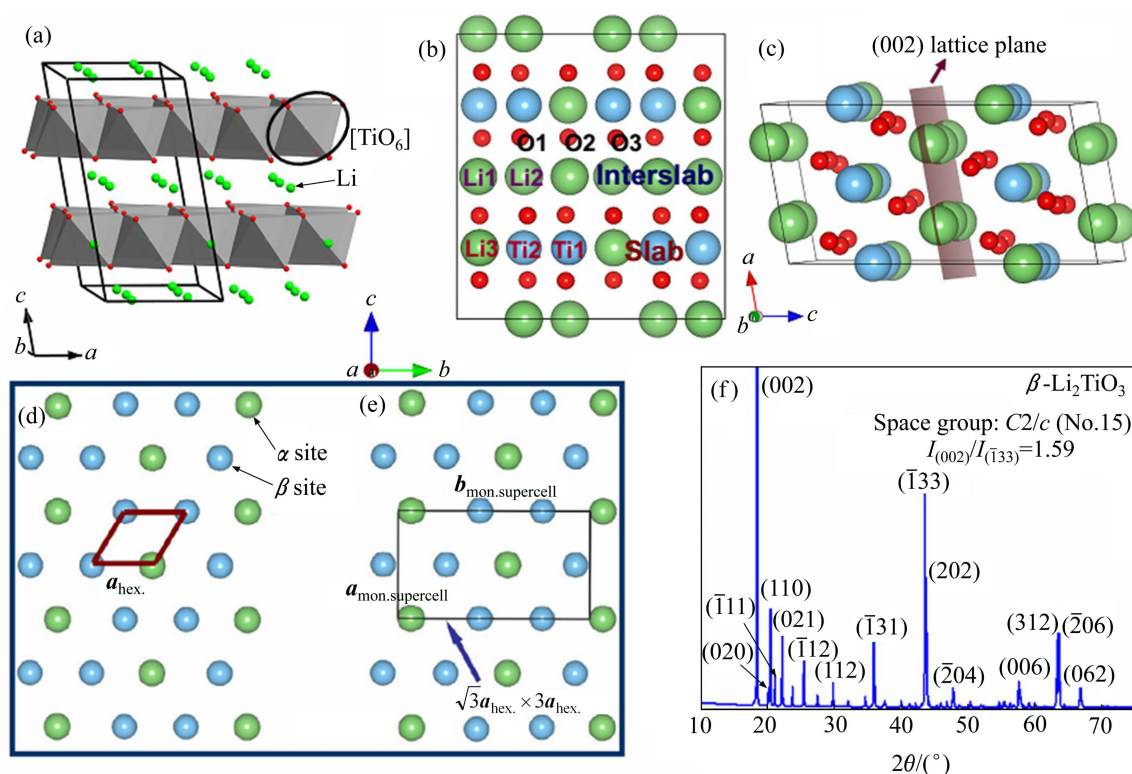


图1 β - Li_2TiO_3 的晶体结构^[4]、 β - Li_2TiO_3 晶体结构沿 $[100]$ 方向投影、(002)晶面中的原子分布、层内 Li 和 Ti 原子有序排列形成的原胞、实验测定的超胞结构和完美结构 β - Li_2TiO_3 的 XRD 谱

Fig. 1 Crystal structure of β - Li_2TiO_3 (a)^[4], crystal structure of β - Li_2TiO_3 viewed along $[100]$ direction(b), atoms arrangement in (002) lattice plane(c), primitive cell in LiTi_2 layer(d), experimental supercell in LiTi_2 layer(e) and simulated XRD pattern of perfect β - Li_2TiO_3 (f)

1.2 β - Li_2TiO_3 的结构缺陷及研究方法

目前,通过一般湿化学方法获得的 β - Li_2TiO_3 ,其 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 能达到 0.8 左右^[16],即超胞结构发育完整性指标大约为 50%,可见晶体中还存在较多缺陷。常见研究结构缺陷的实验方法有 X 射线衍射、Raman 光谱、电子自旋共振谱、高分辨透射电镜以及核磁共振谱等。X 射线衍射可在宏观上评价材料的超胞结构发育;Raman 光谱可在微观上研究 β - Li_2TiO_3 材料原子间键合情况及短程有序结构;电子自旋共振谱和高分辨透射电镜可分析 β - Li_2TiO_3 中可能存在的点缺陷和线缺陷;核磁共振谱可研究 β - Li_2TiO_3 晶格中原子稳定和扩散的动力学过程。

在 XRD 谱分析中常利用 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 的值及其他主要晶面衍射峰的强度来研究制备 β - Li_2TiO_3 的物相及超胞发育情况。此外,还可以通过计算机模拟来研究空位、取代等缺陷对 XRD 谱的影响。本文作者的研究发现:当层内 Ti 原子取代层间的 Li 原子时,会对 β - Li_2TiO_3 晶体 XRD 谱产生显著影响,(002)晶面对应的衍射峰强度随着 Ti 原子取代量的增大而急剧降

低,其部分模拟结果如图 2(a)所示。当层间 Li 原子或层内 Ti 原子存在空位缺陷时,对其超胞结构影响较小。

Raman 光谱可用来分析 β - Li_2TiO_3 中 $[\text{TiO}_6]$ 和 $[\text{LiO}_6]$ 等结构单元的振动模式,确定晶体短程有序结构的变化。2007 年,NAKAZAWA 等^[17]通过高能 Xe 离子 (18~160 MeV) 轰击 β - Li_2TiO_3 晶体,发现受高能离子轰击后 β - Li_2TiO_3 晶体的 (002) 晶面对应的衍射峰强度明显降低,Raman 谱中 $[\text{TiO}_6]$ 和 $[\text{LiO}_6]$ 结构单元对应的特征峰减弱。其 Raman 光谱的变化如图 2(b)所示,在 β - Li_2TiO_3 晶体结构中,层间的 $[\text{LiO}_6]$ 八面体与层内的 $[\text{LiO}_6]$ 八面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体结合较弱,在高能离子轰击下,常会发生原子有序化的破坏,或者形成缺陷,如空位和取代。

电子自旋共振谱可研究 β - Li_2TiO_3 结构中电子-空穴缺陷中心类型。SUZUKI 等^[18]利用 γ 射线与热中子轰击 β - Li_2TiO_3 晶体,通过电子自旋共振谱发现受轰击后的 β - Li_2TiO_3 晶体出现 O^- 缺陷中心(氧空位捕获中心)和 E^+ 缺陷中心(氧空位捕获的电子),两种缺陷中心形

成弗伦克尔对, 相互作用会产生湮灭现象(见图 2(c))。O⁻与 E⁺中心的湮灭过程会影响 β - Li_2TiO_3 的氧释放性能。

高分辨透射电镜结合二维傅里叶变换技术, 可用于评价 β - Li_2TiO_3 层状结构中可能存在的点缺陷情况, 具体涉及纯 Li 层中的 Li 原子是否存在空位或者被 Ti 原子取代。2013 年, YU 等^[6]通过观察水热反应所得 β - Li_2TiO_3 粉体在煅烧前后的高分辨透射电镜图像和选区电子衍射花样(SAED), 发现可直接观察到 β - Li_2TiO_3 中 LiTi2 原子层的发育。在水热反应所得样品的傅里叶变换图谱中观察到了 LiTi2 层的转换亮斑, 说明水热反应所得粉体的 LiTi2 原子层已明显发育, 但在与 LiTi2 层垂直方向上并未发现周期性转换斑点, 而在与其成 102°角方向上出现周期性亮斑, 说明纯 Li 层中

存在 Ti 原子取代 Li 原子的缺陷。此外, SAED 图像中未出现(002)晶面对应电子衍射环, 表明水热反应所得产物纯 Li 层原子有序化程度低, 结果如图 2(d)所示。经过 600 °C煅烧后, 所得样品高分辨透射电镜显微图像的傅里叶变换图谱中纯 Li 层中 Ti 原子消失, 且在 SAED 图像中出现(002)晶面对应电子衍射环(见图 2(e)), 表明煅烧后纯 Li 层内原子的有序化程度提高。在煅烧过程中晶格进行调整, Li 原子归位, 相应的 Ti 原子从纯 Li 层扩散回到 LiTi2 层内。

核磁共振谱可通过 β - Li_2TiO_3 结构中 3 种位置的 Li 原子核对射频辐射的吸收, 定量分析每种位置 Li 原子离开晶格或者归位所需的能量。VIJAYAKUMAR 等^[19]在 KATAOKA 研究的基础上, 根据 β - Li_2TiO_3 晶体中 $^6, ^7\text{Li}$ 的 NMR 结果, 对其分子动力学过程进行研

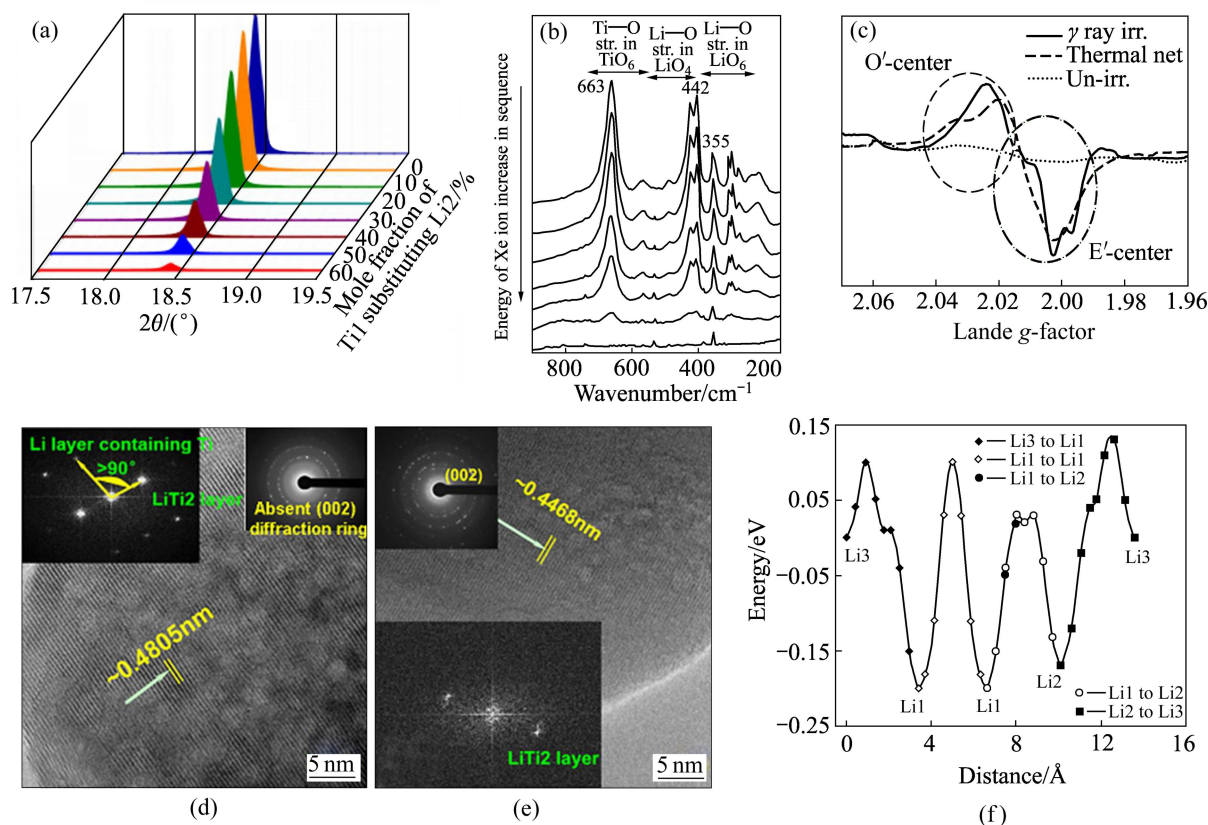


图 2 β - Li_2TiO_3 (002)晶面所对应衍射峰相对强度随着 Ti1 取代 Li2 比例的变化, Xe 离子轰击下 β - Li_2TiO_3 材料 Raman 光谱的变化^[17], γ 射线轰击前后 β - Li_2TiO_3 材料的电子自旋共振谱^[18], 水热合成 β - Li_2TiO_3 粉体的 HRTEM 像、二维傅里叶变换谱及选区电子衍射花样图谱^[6], 水热合成 β - Li_2TiO_3 粉体经 600 °C煅烧后所得样品的 HRTEM 像、二维傅里叶变换图谱及选区电子衍射花样图谱^[6]和 β - Li_2TiO_3 结构中 3 种不同位置的 Li 原子跃迁所需能量^[19]

Fig. 2 Relative intensity of (002) diffraction peak with substitution of Ti1 ions for Li2 ions (a), changes in Raman spectra of β - Li_2TiO_3 irradiated with high energy Xe ions^[17] (b), ESR spectra for un-irradiated and γ -ray irradiated β - Li_2TiO_3 ^[18] (c), HRTEM image, 2DFFT pattern and SAED pattern of β - Li_2TiO_3 by hydrothermal reaction^[6] (d), HRTEM image, 2DFFT pattern and SAED pattern of β - Li_2TiO_3 by further calcination at 600 °C^[6] (e), and energy profile for Li jumps between three Li crystallographic sites in β - Li_2TiO_3 lattice^[19] (f)

究,发现在 β - Li_2TiO_3 晶体中, Li3 位置较活跃, 易产生 Li 空位, 纯 Li 层中 Li2 比 Li1 位置更易产生空位或取代缺陷, 3 种不同位置的 Li 原子跳跃所需能量示意图如图 2(f)所示。研究表明, β - Li_2TiO_3 中 3 种位置的 Li 原子易产生缺陷的概率由大到小的顺序为 Li3、Li2、Li1。

结合本文作者的研究^[6], 从缺陷角度出发, 认为在 β - Li_2TiO_3 晶体中, 破坏超胞结构的可能存在缺陷类型有: 1) 层间 Li1 和 Li2 位置的 Li 原子空位; 2) 层间 Li1 和 Li2 位置的 Li 原子被层内 Ti1 和 Ti2 位置的 Ti 原子取代; 3) 层内 Ti1 和 Ti2 位置的 Ti 原子空位。

2 β - Li_2TiO_3 粉体的制备方法

β - Li_2TiO_3 粉体的制备方法一般可分为固相法和湿化学法, 其中湿化学法包括溶胶-凝胶法^[20]、燃烧合成法^[21]及水热合成法^[6]等。

2.1 固相反应法

一直以来, β - Li_2TiO_3 粉体的制备方法为固相法, 选用 Li_2CO_3 (或 LiOH)和 TiO_2 为原料, 充分混合后在 700~1100 °C 下高温煅烧 5~24 h。PERAMUNAGE 等^[22]的研究表明, LiOH 的熔点低于 Li_2CO_3 的熔点, 导致粉体颗粒较大, 因此宜选用 Li_2CO_3 作为锂源。钛源方面, 锐钛矿相的 TiO_2 密度较低, 结构比金红石相疏松, 有利于 Li^+ 的嵌入而形成 β - Li_2TiO_3 。一般在固相的反应中, 以适当过量的 Li_2CO_3 来补偿高温下 Li_2O 的挥发损失^[23]。

选择固相法制备 β - Li_2TiO_3 粉体的原因在于能保证结构中大部分 Li 离子在高能状态下归位并稳定, 实现超胞结构高度稳定^[24]。但是, 固相反应受到合成条件的影响, 制备的粉体粒径较大(>2 μm), 且分布不均匀^[7]。2009 年, 张丽芬等^[12]以 Li_2CO_3 和 TiO_2 (金红石相含量为 64.19%、锐钛矿相含量为 35.81%, 质量分数)为原料, 按不同的锂钛比, 在 850 °C 下煅烧 24 h, 合成了 β - Li_2TiO_3 粉体, 所得粉体颗粒直径大多在 2~3 μm ; 超胞发育评价指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 在 1.30~1.35 之间, 说明固相法合成 β - Li_2TiO_3 粉体的超胞结构发育较好, 锂钛比对超胞结构的发育影响不大。2010 年, RAMARAGHAVULU 等^[7]以 Li_2CO_3 和 TiO_2 为原料, 用丙酮作为介质将其混合均匀, 烘干后在 600~900 °C 下煅烧 5 h, 合成 β - Li_2TiO_3 粉体, 所得粉体粒径大多在 1~3 μm , 部分大颗粒直径超过了 5 μm , 粒径分布

不均匀, 并出现了粘结现象; 超胞发育评价指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 在 1.20~1.36 之间, 且随煅烧温度的升高略有增加, 说明该条件下所得样品的超胞结构发育较好。

2.2 湿化学法

2.2.1 溶胶-凝胶法

采用溶胶-凝胶法制备 β - Li_2TiO_3 粉体的报道很多, 所采用的原料种类也较多。一般常用的锂源有 LiNO_3 ^[20]、 LiOH 以及 CH_3COOLi ^[25]等, 钛源有 TiCl_4 ^[20]、 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ^[16]以及 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ^[25]等, 螯合剂有柠檬酸^[16, 25]、六甲基四胺^[20]以及尿素^[20]等。

2007 年, WU^[16]报道了以 LiNO_3 和 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 为原料、柠檬酸为螯合剂, 通过水基溶胶-凝胶技术(Water-based sol-gel process)制备了纳米且粒径分布均匀 β - Li_2TiO_3 粉体, 其平均颗粒尺寸小于 50 nm。经过 500 °C 煅烧后, (002)超胞晶面已部分发育, $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为 0.76。所得的 β - Li_2TiO_3 粉体在 1100 °C 煅烧 4 h 后, 烧结密度达到 90%。与固相法相比, 在粉体粒径、烧结密度以及化学均匀性等方面取得了极大的进步。2012 年, VITTAL RAO 等^[20]以 LiNO_3 和 TiCl_4 为原料、六亚甲基四胺和尿素为螯合剂, 通过溶胶-凝胶法合成了 β - Li_2TiO_3 粉体。在 800 °C 高温煅烧 3 h 后, (002)超胞晶面已明显发育, $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为 1.0。但由于煅烧温度较高, 所得粉体粒径达到了 300 nm 左右, 且出现了团聚现象。说明通过高温煅烧来促进 β - Li_2TiO_3 粉体材料的超胞发育存在一定的问题。

2.2.2 燃烧合成法

燃烧合成法是利用物质反应热的自传导作用, 使不同物质之间发生化学反应, 在瞬间形成化合物的一种高温合成法。

2006 年, JUNG 等^[26]以 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 以及不同的燃料为原料, 通过溶液燃烧法制备了一次颗粒直径约为 20 nm 的 β - Li_2TiO_3 粉体, 是目前报道中已获得的最细 β - Li_2TiO_3 粉体。所得粉体在 1050 °C 条件下煅烧后, 烧结密度可达 87%。2010 年, SINHA 等^[21]以 LiNO_3 和 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过固液燃烧法合成了纳米 β - Li_2TiO_3 粉体。所得粉体在 1100 °C 条件下煅烧后, 烧结密度达到 90%。但由其 XRD 测试结果中可以看出, 超胞(002)晶面发育较差, 经高温煅烧后其超胞结构破坏严重。

由此可见, 燃烧合成法制备的 β - Li_2TiO_3 粉体具有粒径小、工艺简单、反应时间短等优点。但是反应前

驱体难处理, 且反应时需加入燃料、氧化剂以及存在燃烧过程锂的挥发等因素不可调控, 导致其相纯度不高, 结晶性差, 超胞结构发育较差。

2.2.3 水热合成法

2010 年, LAUMANN 等^[27]以锐钛矿相 TiO_2 和 LiOH 为原料, 采用水热合成法制备了颗粒直径约为 50 nm 的亚稳 α - Li_2TiO_3 粉体, 且颗粒均匀, 基本上不存在团聚现象。该亚稳相 α - Li_2TiO_3 粉体经 800 °C 高温处理后可转变为 β - Li_2TiO_3 粉体。另外, 需要注意的是, 亚稳相 α - Li_2TiO_3 粉体经水洗后, 约有 75% 的 Li^+ 流失, 再经热处理后产物为 TiO_2 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的混合物。2013 年, YU 等^[6]以锐钛矿相 TiO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过水热合成法制备了纳米 β - Li_2TiO_3 粉体。所得粉体的颗粒平均直径为 114 nm, 经过 600 °C 煅烧后颗粒尺寸没有明显增大, 煅烧后所得粉体粒经分布均匀, 分散性好。

2.2.4 其他合成方法

2007 年, JUNG 等^[28]以 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 和 LiNO_3 为原料, 通过聚合物法(Polymer method)在 400 °C 条件下制备出粒径为 70 nm 的 β - Li_2TiO_3 , 其超胞发育指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为 0.8。所得粉体在 1150 °C 煅烧 2 h 后, 烧结密度达到 92%。2012 年, LI 等^[29]以 TiCl_4 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过原位水解法合成 Li_2TiO_3 前驱体, 并在 800 °C 条件下热处理后制备了颗粒直径大约为 80 nm 的 β - Li_2TiO_3 粉体, 颗粒均匀性较好, 其超胞发育指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为 0.8。所得粉体在 1050 °C 条件下煅烧 4 h 后烧结密度达到 90%。

2.3 几种制备方法的比较

综合分析以上各种制备方法可知, 虽然采用以上各种方法都能制备出 β - Li_2TiO_3 粉体, 但在所制得粉体

的粒径大小、均匀性、结晶性能以及超胞结构发育等方面存在差别。上述几种方法制备 β - Li_2TiO_3 粉体的材料性能比较及各方法的优缺点列于表 2。

图 3 所示为固相法所得 β - Li_2TiO_3 粉体的 SEM 像^[7]。固相法制得的 β - Li_2TiO_3 粉体相纯度较高, 且超胞结构发育最为优良。其固相反应基本过程一般要经过 3 个阶段, 即 TiO_2 和锂盐之间的固相混合接触并形成表面效应; 加热反应时依靠固体微粒的分子扩散传质进行化学反应和形成新相; 形成新相后要继续加热, 进行晶体生长和结构缺陷的校正, 才能形成结晶良好的 β - Li_2TiO_3 粉体。整个固相法合成 β - Li_2TiO_3 粉体过程需要较高温度和持续长时间反应, 导致所得粉体颗粒易长大和团聚, 颗粒粗大且均匀性差。同时, 在高温条件下 Li^+ 易缺失, 难以控制产物的化学计量比, 影响材料的使用性能。

湿化学方法中, 溶胶-凝胶法和燃烧合成法以钛醇盐或者钛的无机盐为原料, 水解时形成无定型的 TiO_2 并吸附 Li^+ , 形成了分子或原子水平接触且成分均匀的锂钛氧化物, 与固相法的扩散传质相比, 其后期热处理过程所需能量少, 且反应时间短, 进而保证了其可获得超细粉体, 燃烧合成法所得颗粒的 TEM 像如图 4^[26]所示。水热法制备 β - Li_2TiO_3 粉体, 是在高温高压条件下通过水解反应将难溶于水的 TiO_2 钛氧键打开^[23], 然后与 Li^+ 在水中反应形成 β - Li_2TiO_3 。其制备出的 α - Li_2TiO_3 和 β - Li_2TiO_3 粉体的 SEM 像及 XRD 谱分别如图 5^[27]和 6^[6]所示。由图 5 和 6 可知, 水热合成法可获得超细粉体, 且相纯度较高, 均匀性好。

总体比较而言, 湿化学方法仍存在明显缺陷, 即未经后期高温煅烧, (002)超胞晶面衍射峰发育较差, 表明湿化学方法制备的 β - Li_2TiO_3 粉体, 其超胞结构中

表 2 几种 β - Li_2TiO_3 粉体制备方法的比较

Table 2 Comparison of typical preparation methods of β - Li_2TiO_3 powders

Method	Grain size	$I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$	Reaction temperature/°C	Advantage	Disadvantage
Solid state reaction method	>2 μm	About 1.30	>800	High crystallinity and well-developed supercell	High reaction temperature and larger grain size, stoichiometric ratio of product is difficult to control
Sol-gel method	40–70 nm	<0.01; after calcining at 500 °C, >0.75	<300	Small grain size uniform.	Poorly developed supercell structure without calcining, and longer reaction time
Combustion synthesis method	About 20 nm	<0.01; after calcining at 500 °C, >0.6	About 1000	Small grain size and shorter reaction time	Reaction is difficult to control, phase purity and crystallinity are low, and supercell structure is damaged severely
Hydrothermal method	50–150 nm	<0.01; after calcining at 500 °C, >0.80	160–200	High phase purity, small grain size and uniform	Poorly developed supercell structure without calcining

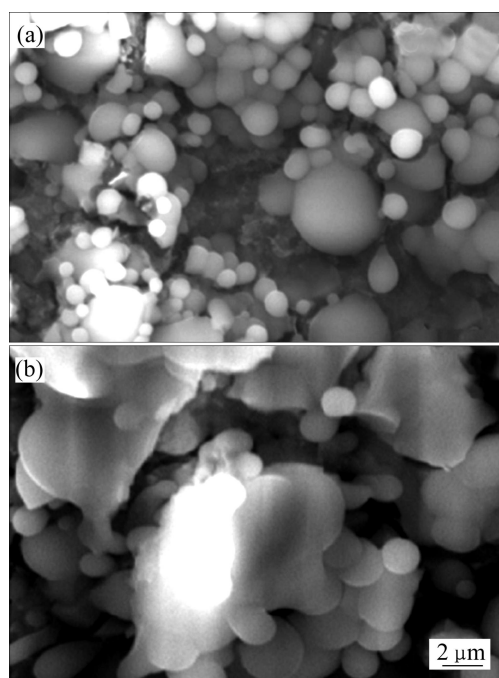


图3 固相法所得 β - Li_2TiO_3 粉体的 SEM 像^[7]

Fig. 3 SEM images of β - Li_2TiO_3 powders by solid state reaction method at 800(a) and 900 °C(b) ^[7]

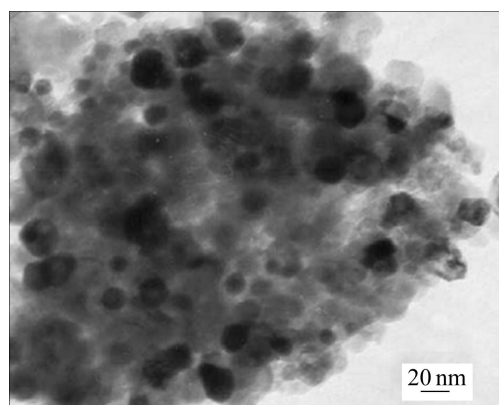


图4 燃烧合成法所得 β - Li_2TiO_3 粉体的 TEM 像^[26]

Fig. 4 TEM image of β - Li_2TiO_3 powders by combustion method^[26]

离子未得到稳定或者存在较多缺陷。多数科研人员对于此问题的补救方法是经过后期高温煅烧促进超胞结构的发育。后期煅烧分3种：1) 直接依赖于后期制备陶瓷小球在温度高于 1100 °C 下进行煅烧，但此方法不可取，因为将结构不稳定的超细粉体在高于 1100 °C 下烧结，层内 Ti 原子严重取代层间 Li 原子，超胞结构及晶体结构将发生致命破坏^[21]。2) 在 800 °C 左右进行 β - Li_2TiO_3 粉体的高温煅烧，期望能促进超胞的发育。根据 VITTAL RAO 等^[20]的研究结果，将凝胶在 800 °C 下进行煅烧，得到的粉体颗粒尺寸增大，达到 300 nm，

且出现了团聚现象。另外，其超胞发育指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 也仅为 1.0 左右。可见，在此温度下煅烧后，不能获得超细 β - Li_2TiO_3 粉体，且超胞发育不完整。3) 在 500~600 °C 的温度内进行长时间保温，期望 Li^+ 进一步扩散进入层内及层间的空位。但本文作者研究发现，长时间保温所得粉体的超胞发育指标 $I_{(002)}/I_{(\bar{1}33)}$ 约为 0.8，且随着保温时间的延长略有降低，这反映出长时间保温的突出问题：超胞结构中层内 Ti^{4+} 将扩散至层间 Li^+ 空位，导致超胞结构发生破坏。

综上所述，目前对 β - Li_2TiO_3 粉体制备方法的研究，关键在于探索新工艺，使得在制备出超细粉体的同时，保证超细粉体的超胞结构尽可能发育并稳定。由于固相法受自身反应过程的控制，在实现超细粉体方面难度很大。综合固相法和湿化学法的优势，通过改善湿化学方法，并改进其后续高温煅烧工艺制度，有可能兼顾这两方面要求，从而提高 β - Li_2TiO_3 材料的结构稳定性。

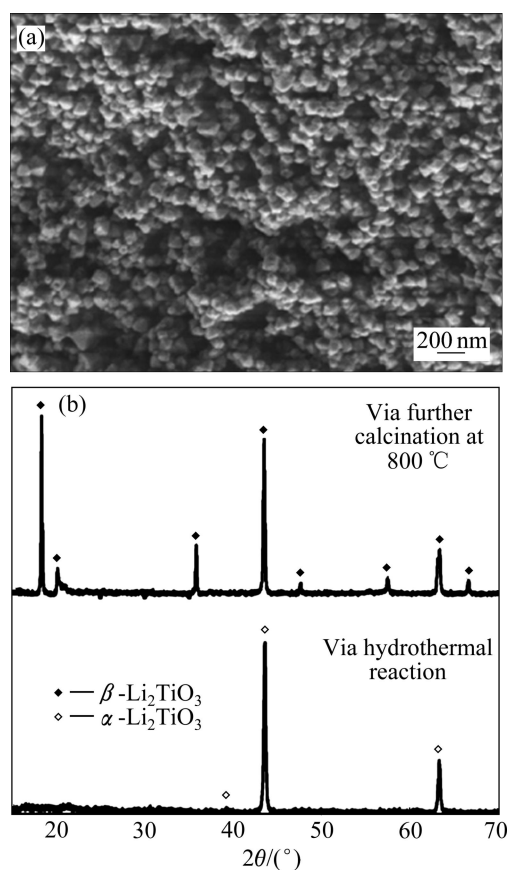


图5 水热法所得 α - Li_2TiO_3 粉体的 SEM 像及其在 800 °C 高温煅烧前后的 XRD 谱^[27]

Fig. 5 SEM image of α - Li_2TiO_3 powders by hydrothermal method (a) and XRD patterns (b) of α - Li_2TiO_3 powders by hydrothermal method and with further calcination at 800 °C^[27]

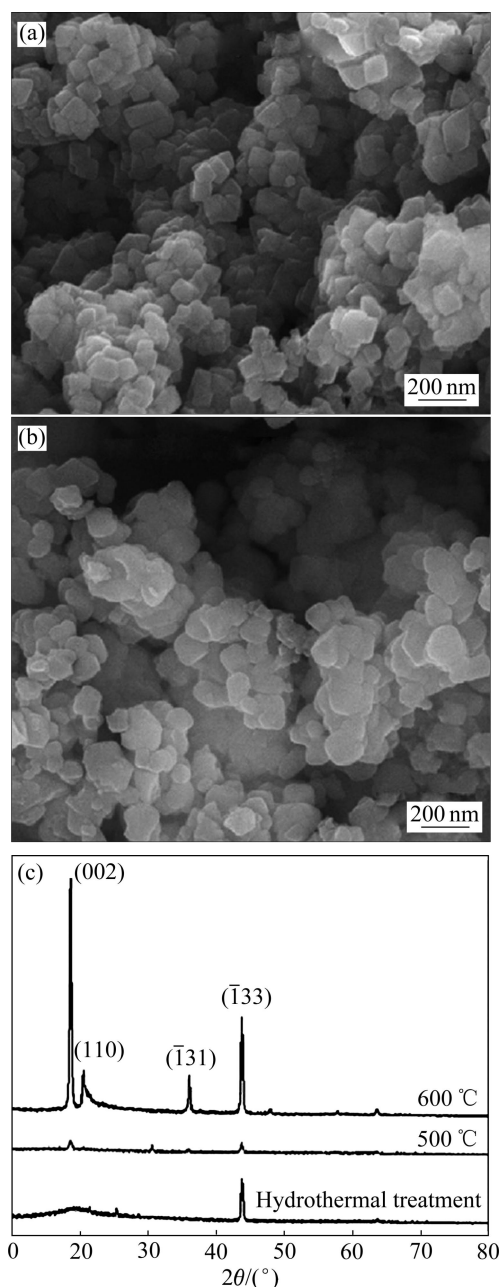


图 6 水热法制备 β - Li_2TiO_3 粉体未经煅烧、在 600 °C 煅烧后的 SEM 像和水热法制备 β - Li_2TiO_3 粉体未经煅烧及在 500 和 600 °C 煅烧后的 XRD 谱^[6]

Fig. 6 SEM images of β - Li_2TiO_3 powders via hydrothermal reaction (a) and that calcined at 600 °C (b) and XRD patterns of β - Li_2TiO_3 powders via hydrothermal reaction and that calcined at 500 and 600 °C (c)^[6]

3 β - Li_2TiO_3 的应用

3.1 在氚增殖材料中的应用

在国际热核实验堆实验包层设计中, 固态氚增殖

材料由于其优异的包层产氚能力, 抗热中子流辐射能力以及极好的高温稳定性而备受关注。目前, 国际上开发的固态氚增殖材料体系主要有 Li_2O 、 Li-Al 氧化物体系、 Li-Zr 氧化物体系、 Li-Si 氧化物体系和 Li-Ti 氧化物体系^[30-31], 其中, β - Li_2TiO_3 由于具有 ^6Li 原子含量高、热导率高^[2]、低温区(200~400 °C)优异的氚释放性能、与结构材料相容性好以及低活化等优点^[3, 32], 不仅适用于氦冷系统的设计, 而且也适用于水冷系统的设计, 从而备受国际研究者的关注。日本等国已将 β - Li_2TiO_3 设为固态氚增殖剂的首选材料。

TAZHIBAYEVA 等^[32]发现在 WWR-K 核反应堆中, 受长期辐照的 β - Li_2TiO_3 中的 ^6Li 与热中子反应而持续不断产氚, 其氚释放性能良好。KULSARTOV 等^[1]将加入 5% TiO_2 (摩尔分数)的 β - Li_2TiO_3 陶瓷(^6Li 含量为 96%), 在 WWR-K 核反应堆中于 650~660 °C 条件下, 使用 6 MW 高能离子辐照 220 d 后再急速冷却到室温, 发现其产氚性能优良且效率较高。

组成与结构决定材料的性能, β - Li_2TiO_3 优异的氚释放性能及低活化等特点正是得益于其超胞结构及其优良稳定性。由于结构中的纯 Li 层为氚释放的内部通道, 因此保证其超胞结构发育良好, 且小球烧结密度高, 是增加其产氚效率的两个重要因素。湿化学合成法可获得粒径分布均匀且超细的粉体, 这样便于获得球形度较好、密度较高的 β - Li_2TiO_3 陶瓷小球。经后期热处理可使所得材料的超胞结构尽可能地发育, 以提高 β - Li_2TiO_3 小球的产氚效率。

值得指出的是, 我国目前将 Li_4SiO_4 ^[33]列为首选的固态氚增殖剂。但我国钛源材料性能优异且分布集中, 应该倡导积极开展 β - Li_2TiO_3 这一新型环保能源材料的研究与开发。

3.2 在锂离子电池和燃料电池中的应用

β - Li_2TiO_3 材料可作为电极材料应用于锂离子电池中, 使高能锂电池中的 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 和 LiNiO_2 等正极材料结构稳定化。而 β - Li_2TiO_3 粉体的分散性和均匀性直接影响到锂离子在电池两极间的运动, 在很大程度上影响了电池的使用性能。ZHANG 等^[8]通过喷雾干燥法合成了 $(1-x)\text{LiNiO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ($0.05 < x < 0.5$) 阴极材料, 发现其充电电压平台达到 4.8 V ($x \geq 0.075$) 时, 充电容量大幅度提高, 超过了 LiNiO_2 电极的充电容量, 且电极材料的稳定性优良。本文作者在日本工作期间, 与丰田汽车公司合作, 将水热法合成的 β - Li_2TiO_3 粉体应用于新型全固态锂离子动力电池中^[34-35], 也取得了较大的进展。LU 等^[36]以 Li_2TiO_3 作为中间产物, 合成了粉体粒径为 40 nm

且电化学性能优异的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。另外, 法国科学家 CHAUVAUT 等^[9]以金属钛箔作为熔融碳酸盐燃料电池的电极材料, 对电池中 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的 Li^+ 电化学嵌入过程进行了研究, 发现在钛电极表面及电池夹层位置生成了电化学活性较高的 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, 且 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 参与其氧化还原反应的 Li^+ 脱嵌过程。

3.3 在光致发光材料中的应用

稀土掺杂的钛酸盐系统, 如钛酸锆、钛酸锶、钛酸铅和钛酸钙等, 可作为荧光粉基体材料, 在可见光区域表现出高效且范围较窄的光发射性能^[37]。钛酸盐系统基体材料具有优异的发光性能, 是由于这些材料中含有 $[\text{TiO}_x]$ 基团^[38], 其具有与 TiO_2 类似的较宽禁带间隙和较大的折射率, 可保证稀土离子获得较强的激发, 从而具有优良的发光性能。 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 作为钛酸盐材料的一种, 其作为发光基体材料的潜能相对于其他系统还未被深入研究。KUMAR 等^[39]对稀土 Eu^{3+} 或

Dy^{3+} 与其掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的陶瓷材料进行了荧光分析。利用波长为 392 nm 的近紫外光激发 Eu^{3+} 掺杂 Li_2TiO_3 样品, 可以产生波长为 611 nm 且色纯度高的红光。 MOHAPATRA 等^[10]通过固相法合成了 RE^{3+} (Eu^{3+} , Dy^{3+} 和 Tb^{3+}) 掺杂的 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 陶瓷材料, 并对其光致发光性能进行了研究。图 7 所示为 Eu^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 样品的发射光谱和 3 种 RE^{3+} 离子 (Eu^{3+} , Dy^{3+} 和 Tb^{3+}) 不同浓度掺杂的 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 样品的 CIE 色度图。由图 7 可以看出, 样品在波长为 615 nm 左右的发射峰尖锐且强度较高, 与其他基体材料的荧光粉相比, 其红光的色纯度较高, 而且发射光的色坐标点 II 非常接近白光点 A, 说明稀土掺杂的 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 材料有实现白光发射的可能。图 8 所示为作者通过水热法合成的 Eu^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉体的激发光谱与发射光谱。由图 8 可见, Eu^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉体的发光性能优良。

对于荧光粉材料而言, 粉体粒径小、粒径分布均匀是提高其发光性能的重要因素。高温固相法合成的

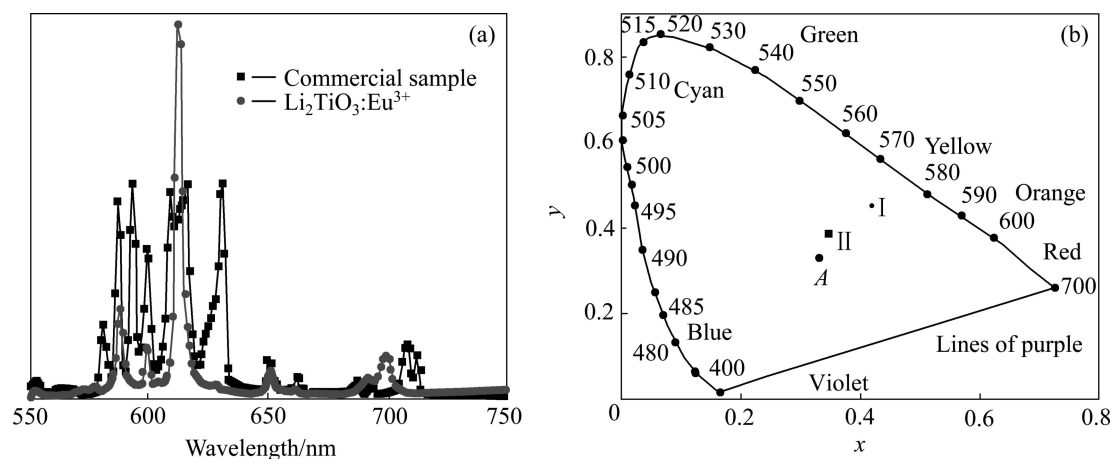


图 7 Eu^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的发射光谱与 RE^{3+} (Eu^{3+} , Dy^{3+} 和 Tb^{3+}) 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的 CIE 色度图^[10]

Fig. 7 Emission spectra of Eu^{3+} -doped $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (a) and CIE diagram of RE^{3+} (Eu^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+})-doped $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (b)^[10]

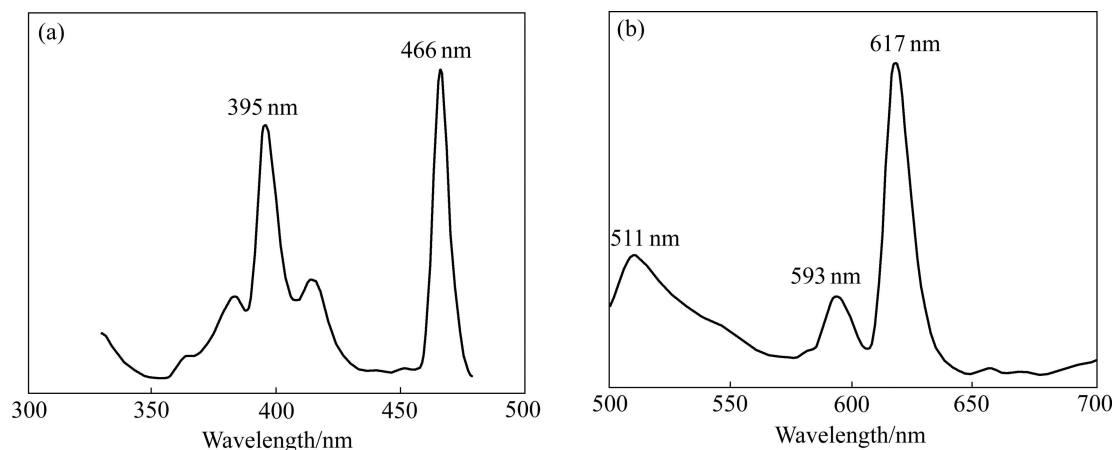


图 8 Eu^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的激发光谱与发射光谱

Fig. 8 Excitation (a) and emission (b) spectra of Eu^{3+} -doped $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

粉体颗粒较大,且在球磨过程中易破坏发光中心、引入杂质而影响粉体发光性能,而湿化学方法能获得粒径小且分布均匀的粉体,是目前制备 β - Li_2TiO_3 基荧光粉材料的重要研究方向。

3.4 微波介质材料中的应用

LIANG 等^[11]以 H_3BO_3 掺杂 β - Li_2TiO_3 基陶瓷为研究对象,实现了 β - Li_2TiO_3 基陶瓷的低温烧结,证明 β - Li_2TiO_3 基陶瓷可作为微波介质陶瓷材料应用于电子元器件中,其烧结致密度与微波介电性能良好。CHEN 等^[40]通过加入 Li_2O - MgO - B_2O_3 基玻璃熔体,在 850°C 条件下低温共烧,制备了 β - Li_2TiO_3 基陶瓷材料,其微波介电性能优良,陶瓷体介电常数可达21.4。HAO 等^[41]以 LiF 作为烧结助剂,制备了 β - Li_2TiO_3 基陶瓷材料,发现加入1%~3% LiF (质量分数)可显著提高 β - Li_2TiO_3 陶瓷的微波介电性能。BIAN 等^[42]通过固相反应制备了 $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3+x\text{LiF}$ 复合陶瓷材料,其陶瓷体烧结密度可达95%~98%,介电常数达到23.6;其课题组还通过液相烧结制备了 $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3+x\text{Li}_2\text{WO}_4$ 复合陶瓷材料^[43],其微波介电性能优良,介电常数达到18.1。

3.5 β - Li_2TiO_3 的其他应用

中南大学张丽芬等^[12]报道了 β - Li_2TiO_3 在离子吸附剂材料中的应用,通过固相法合成 β - Li_2TiO_3 ,经过盐酸洗脱 Li^+ ,可以得到锂离子吸附剂 H_2TiO_3 ,其中锂的脱出率达到98.86%,钛的溶损率低于0.1%。作者期待其能实现对盐湖卤水中锂离子的提取,从而满足人们对锂产品的需求。

4 结语

1) 自发现 β - Li_2TiO_3 材料的超胞结构以来,关于 β - Li_2TiO_3 的研究不断取得重要进展,其在核材料、锂离子电池、发光材料、微波介质材料以及离子吸附材料等研究领域都表现出来许多优异性能和潜在的应用前景。目前,以KATAOKA为代表,对 β - Li_2TiO_3 材料超胞结构的认识已明确。但对于 β - Li_2TiO_3 粉体制备的研究,目前看来,还存在很多问题。如何改善湿化学方法的工艺,使其制备出超细 β - Li_2TiO_3 粉体的同时,保证其超胞结构的发育是未来研究的一个重点。

2) 总体来看,我国关于 β - Li_2TiO_3 材料的研究和开发与国外存在一定差距,但是我国已经开始对 β - Li_2TiO_3 材料的相关研究予以重视,可以预期,这将

推动我国在 β - Li_2TiO_3 这一新能源材料上的理论研究和实际应用方向取得更大的进展。

REFERENCES

- [1] KULSARTOV T V, GORDIENKO Y N, TAZHIBAYEVA I L, KENZHIN E A, BARSUKOV N I, SADVAKASOVA A O, KULSARTOVA A V, ZAURBEKOVA Z A. Tritium migration in the materials proposed for fusion reactors: Li_2TiO_3 and beryllium[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442(1/3): 740–745.
- [2] KONDO K, TATEBE Y, OCHIAI K, SATO S, TAKAKURA K, OHNISHI S, KONNO C. Measurement of TPR distribution in natural $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{Be}$ assembly with DT neutrons[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85: 1229–1233.
- [3] AVILA R E, PEÑA L A, JIMÉNEZ J C. Surface desorption and bulk diffusion models of tritium release from Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 pebbles[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 405: 244–251.
- [4] KATAOKA K, TAKAHASHI Y, KIJIMA N, NAGAI H, AKIMOTO J, IDEMOTO Y, OHSHIMA K. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 168–172.
- [5] KOBAYASHI M, KAWASAKI K, FUJISHIMA T, MIYAHARA Y, OYA Y, OKUNO K. Release kinetics of tritium generated in lithium-enriched $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ by thermal neutron irradiation[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2012, 87: 471–475.
- [6] YU C L, YANAGISAWA K, KAMIYA S, KOZAWA T, UEDA T. Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction: Processing and structure[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 1901–1908.
- [7] RAMARAGHAVULU R, BUDDHUDU S, KUMAR G B. Analysis of structural and thermal properties of Li_2TiO_3 ceramic powders[J]. *Ceramics International*, 2011, 37: 1245–1249.
- [8] ZHANG L, MUTA T, NOGUCHI H, WANG X, ZHOU M, YOSHIO M. Peculiar electrochemical behaviors of $(1-x)\text{LiNiO}_2:x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ cathode materials prepared by spray drying[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 117: 137–142.
- [9] CHAUVAUT V, CASSIR M. Behaviour of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells II. Electrochemical intercalation of Li^+ in Li_2TiO_3 at 600 and 650 $^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 474: 9–15.
- [10] MOHAPATRA A M, NAIK Y P, NATARAJAN V, SESHAGIRI T K, SINGH Z, GODBOLE S V. Rare earth doped lithium titanate (Li_2TiO_3) for potential phosphor applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130: 2402–2406.
- [11] LIANG J, LU W, WU J, GUAN J G. Microwave dielectric properties of Li_2TiO_3 ceramics sintered at low temperatures[J].

- Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 99–102.
- [12] 张丽芬, 陈白珍, 石西昌, 马立文, 陈 亚. 偏钛酸型锂吸附剂的合成及吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1849–1854.
- ZHANG Li-fen, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, MA Li-wen, CHEN Ya. Synthesis and adsorption property of H_2TiO_3 type adsorbent[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1849–1854.
- [13] KLEYKAMP H. Phase equilibria in the Li-Ti-O system and physical properties of Li_2TiO_3 [J]. Fusion Engineering and Design, 2002, 61/62: 361–366.
- [14] LANGDIE G. Crystal structure of some representative compounds $\text{Me}^{1/2}\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_3$ to contribute to the elucidation of the ordered phase of Li_2TiO_3 [J]. Journal of Inorganic and General Chemistry, 1954, 276(1/2): 77–94.
- [15] DORRIAN J F, NEWNHAM R E. Refinement of the structure of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ [J]. Materials Research Bulletin, 1969, 4(3): 179–183.
- [16] WU X G, WEN Z Y, LIN B, XU X G. Sol-gel synthesis and sintering of nano-size Li_2TiO_3 powder[J]. Materials Letters, 2008, 62: 837–839.
- [17] NAKAZAWA T, NAITO A, ARUGA T, GRISMANOV V, CHIMI Y, IWASE A, JITSUKAWA S. High energy heavy ion induced structural disorder in Li_2TiO_3 [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367/370: 1398–1403.
- [18] SUZUKI S, KOBAYASHI M, KURATA R, WANG W, FUJII T, YAMANAB H, FENG K, OYA Y, OKUNO K. Elucidation of annihilation processes of defects induced by γ -irradiation in Li_2TiO_3 [J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(10/12): 2331–2333.
- [19] VIJAYAKUMAR M, KERISIT S, YANG Z, GRAFF G L, LIU J, SEARS J A, BURTON S D, ROSSO K M, HU J. Combined ^6Li NMR and molecular dynamics study of Li diffusion in Li_2TiO_3 [J]. Journal of Physical and Chemistry C, 2009, 113: 20108–20116.
- [20] VITTAL RAO T V, BAMANKAR Y R, MUKERJEE S K, AGGARWAL S K. Preparation and characterization of Li_2TiO_3 pebbles by internal gelation sol-gel process[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 426: 102–108.
- [21] SINHA A, NAIR S R, SINHA P K. Single step synthesis of Li_2TiO_3 powder[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 399: 162–166.
- [22] PERAMUNAGE D, ABRAHAM K M. Preparation of micron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(8): 2609–2615.
- [23] 李运姣, 徐 仓, 李 林, 王轩宇, 孔 龙. 固体氚增殖材料 Li_2TiO_3 制备研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 182–190.
- LI Yun-jiao, XU Cang, LI Lin, WANG Xuan-yu, KONG Long. Research progress on fabrication of Li_2TiO_3 solid tritium breeder materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 182–190.
- [24] MANDAL D, SHENOI M R K, GHOSH S K. Synthesis and fabrication of lithium-titanate pebbles for ITER breeding blanket by solid state reaction and spheroidization[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85: 819–823.
- [25] WU X G, WEN Z Y, XU X G, HAN J D, LIN B. Fabrication and improvement of the density of Li_2TiO_3 pebbles by the optimization of a sol-gel method[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 393: 186–191.
- [26] JUNG C H, PARK J Y, KIM W J, RYU W S, LEE S J. Characterizations of Li_2TiO_3 prepared by a solution combustion synthesis and fabrication of spherical particles by dry-rolling granulation process[J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 1039–1044.
- [27] LAUMANN A, FEHR K T, WACHSMANN M, HOLZAPFELB M, IVERSEN B B. Metastable formation of low temperature cubic Li_2TiO_3 under hydrothermal conditions—Its stability and structural properties[J]. Solid State Ionics, 2010, 181: 1525–1529.
- [28] JUNG C H, LEE S J, KRIVEN W M, PARK J Y, RYU W S. A polymer solution technique for the synthesis of nano-sized Li_2TiO_3 ceramic breeder powders[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373: 194–198.
- [29] LI Y J, XU C, WANG X Y, LI L, KONG L. Synthesis of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders by in-situ hydrolysis and its characterization[J]. Materials Letters, 2012, 89: 25–27.
- [30] 刘松林, 柏云清, 陈红丽, 李春京, 黄群英, 吴宜灿, FDS 团队. ITER 氚增殖实验包层设计研究进展[J]. 核科学与工程, 2009, 29(3): 266–272.
- LIU Song-lin, BAI Yun-qing, CHEN Hong-li, LI Chun-jing, HUANG Qun-ying, WU Yi-can, FDS Team. Progress in design and study of ITER test blanket modules[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2009, 29(3): 266–272.
- [31] COLLING B R, MONK S D. Development of fusion blanket technology for the DEMO reactor[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70(7): 1370–1372.
- [32] TAZHIBAYEVA I, BECKMAN I, SHESTAKOV V, KULSARTOV T, CHIKHRAY E, KENZHIN E, KIYKABAEVA A, KAWAMURA H, TSUCHIYA K. Tritium accumulation and release from Li_2TiO_3 during long-term irradiation in the WWR-K reactor[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417: 748–752.
- [33] 尹邦跃, 牛 恺. 氚增殖剂 Li_4SiO_4 陶瓷小球的制备工艺[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(1): 73–79.
- YI Bang-yue, NIU Kai. Preparation process of Li_4SiO_4 pebbles as tritium breeding materials[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011, 45(1): 73–79.

- [34] KAMIYA S, KINOSHITA K, YANAGISAWA K, YU C L. Preparation method of lithium titanate nano-particles via hydrothermal reaction: Japan, 2011-092337[P]. 2011-04-18.
- [35] YANAGISAWA K, YU C L, TANAKA T. Production method for coated active material: Japan, PCT/IB2012/000725[P]. 2012-04-12.
- [36] LU J, NAN C Y, PENG Q, LI Y D. Single crystalline lithium titanate nanostructure with enhanced rate performance for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 202: 246-252.
- [37] FUJIWARA R, SANO H, SHIMIZU M, KUWABARA M. Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr^{3+} -doped CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 phosphors by peak fitting[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129: 231-237.
- [38] VRANJEŠ M, KULJANIN-JAKOVljević J, AHRENKIEL S P, ZEKović I, MITRIĆ M, ŠAPONJIĆ Z, NEDELJKOVIĆ J M. Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized from nanotubular precursors-luminescent and structural properties[J]. Journal of Luminescence, 2013, 143: 453-458.
- [39] KUMAR G B, BUDDHUDU S. Synthesis and emission analysis of RE^{3+} (Eu^{3+} or Dy^{3+}): Li_2TiO_3 ceramics[J]. Ceramics International, 2009, 35: 521-525.
- [40] CHEN G H, HOU M Z, YANG Y. Microwave dielectric properties of low-fired Li_2TiO_3 ceramics doped with $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ frit[J]. Materials Letters, 2012, 89: 16-18.
- [41] HAO Y Z, YANG H, CHEN G H, ZHANG Q L. Microwave dielectric properties of Li_2TiO_3 ceramics doped with LiF for LTCC applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 552: 173-179.
- [42] DING Y, BIAN J. Structural evolution, sintering behavior and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3+x\text{LiF}$ ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48: 2776-2781.
- [43] WANG Z, SONG L, BIAN J. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ composite ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9767-9772.

(编辑 陈卫萍)