

298.15 K 下 Li-Ti-H₂O 系 ϕ -pH 图及 Li₄Ti₅O₁₂ 的合成

邱文顺¹, 李运姣¹, 赵中伟¹, 霍广生¹, 习小明², 陈盼盼¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要: 运用双参数模型和同系线性规律对 Li₂Ti₃O₇、Li₄Ti₅O₁₂ 和 Li₄TiO₄ 的标准生成吉布斯自由能进行估算, 并绘制在 298.15 K 时, 不同离子浓度下 Ti-H₂O 系和 Li-Ti-H₂O 系的 ϕ -pH 图。结果表明: 在水溶液中, Li₄Ti₅O₁₂ 在 pH 为 4.1~13.7 之间具有较大的热力学稳定区域, 从热力学角度预测了从水溶液合成 Li₄Ti₅O₁₂ 的可能性, 并通过实验在 pH 为 9~10 之间, 采用 TiCl₄ 水溶液强制水解法制备出纯相尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂, 验证水溶液中合成 Li₄Ti₅O₁₂ 的可行性。

关键词: Li-Ti-H₂O 系; Li₄Ti₅O₁₂; 热力学; 合成

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

ϕ -pH diagram of Li-Ti-H₂O system at 298.15 K and synthesis of Li₄Ti₅O₁₂

QIU Wen-shun¹, LI Yun-jiao¹, ZHAO Zhong-wei¹, HUO Guang-sheng¹, XI Xiao-ming², CHEN Pan-pan¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract: The standard Gibbs free energies of the formation of Li₂Ti₃O₇, Li₄Ti₅O₁₂ and Li₄TiO₄ were estimated using two-parameter model and congeneric linear rule. The ϕ -pH diagrams of Ti-H₂O and Li-Ti-H₂O systems at different concentrations were drawn at 298.15 K. The results show that Li₄Ti₅O₁₂ has a thermodynamically stable area in a wide pH range between 4.1 and 13.7 in aqueous solution. This indicates a great possibility for the synthesis of Li₄Ti₅O₁₂. The pure spinel Li₄Ti₅O₁₂ is successfully obtained from an aqueous TiCl₄ solution by forced hydrolysis at pH between 9 and 10. This indicates that the synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ in an aqueous solution is feasible.

Key words: Li-Ti-H₂O system; Li₄Ti₅O₁₂; thermodynamics; synthesis

具有层状结构的石墨是目前商品化锂离子电池的负极材料, 其理论比容量高、循环性能好。但由于碳电极与金属锂的电极电位相近, 当电池过充时, 碳电极表面金属锂枝晶的形成易造成电池短路, 从而引起着火和爆炸, 安全性能有待进一步提高。随着新型锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 的推广与应用, 寻找能与之匹配的碳负极替代材料已成为当今锂离子电池研究领域的热门课题之一。

尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 是目前倍受人们青睐的锂离子电池负极材料之一^[1-2]。由于 Li₄Ti₅O₁₂ 与其嵌 Li 产物

Li₇Ti₅O₁₂ 结构相似、晶格常数相近, 其在锂离子的嵌入与脱出过程中结构基本不发生改变而具有优良的循环性能和使用寿命, 被公认为“零应变”材料^[3-4]; 且其电极电位比金属锂的电极电位高, 可防止锂枝晶的形成, 大大提高电池的安全性能。

目前, 尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂ 的合成方法很多, 主要包括以 TiO₂ 为钛源的固相反应法和以钛有机醇盐为钛源的溶胶-凝胶法等^[5]。与固相反应法相比, 软化学合成方法因具有对实验设备要求简单、化学组成易于控制和生产过程操作弹性大等优点, 在无机材料合成化

学中占有重要地位。作为工业生产尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂ 的原材料, 由于 TiCl₄ 和 TiOSO₄ 等钛的无机盐原料来源广泛、价格便宜, 比钛的有机醇盐具有更大的优势。已有研究^[6-7]提出以钛冶金中间产品 TiCl₄ 为钛源, 以 LiOH 为中和剂兼锂源, 利用水解反应, 在 Ti(IV)水解生成水合 TiO₂ 沉淀的同时, 使 Li⁺嵌入其晶格中, 成功地合成了尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂。由于钛属于稀有金属, 其有关化合物的热力学数据研究还很不完善。仅 KELSALL 和 ROBBINS^[8]对 Ti-H₂O 系及 Ti-F(-Fe)-H₂O 系进行了热力学分析, 考察浸出钛铁矿的热力学条件。然而, 作为新型先进材料的锂钛复合氧化物种类繁多而且复杂, 其热力学研究还很不完善, 有关生成自由能等热力学数据基本处于空白阶段, 这就使得 Li-Ti-O 系化合物(如 Li₄Ti₅O₁₂ 等)的合成因缺乏必要的热力学指导而具有一定的盲目性。

本文作者在查阅大量文献的基础上, 对 Li-Ti-H₂O 系进行热力学分析, 在运用双参数模型和同系线性规律对 Li₂Ti₃O₇、Li₄Ti₅O₁₂ 和 Li₄TiO₄ 的标准生成焓和标准生成吉布斯自由能进行估算的基础上, 绘制了 Ti-H₂O 系和 Li-Ti-H₂O 系 φ -pH 图, 对水溶液中合成 Li₄Ti₅O₁₂ 的条件进行预测, 并通过实验验证水溶液中合成 Li₄Ti₅O₁₂ 的可行性。

1 Li-Ti-H₂O 系的热力学分析

1.1 锂钛复合氧化物标准生成吉布斯自由能的估算

在 298.15 K 下, 已报道的与 Li-Ti-H₂O 系有关的稳定化合物或离子的热力学参数见表 1。所涉及的锂

表 1 Li-Ti-H₂O 系中各反应组分在 298.15 K 下的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of species in Li-Ti-H₂O system at 298.15 K

Component	$\Delta_f G_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	Component	$\Delta_f G_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
Ti ²⁺	-314.22 ^[8]	TiO ₂	-888.80 ^[9]
Ti ³⁺	-349.78 ^[8]	Ti ₂ O ₃	-1 434.20 ^[9]
TiO ²⁺	-577.39 ^[8]	TiH ₂	-80.30 ^[8] , 105.10 ^[9]
TiO ₂ ²⁺	-467.23 ^[8]	TiO ₃ ·2H ₂ O	-1 173.00 ^[8]
HTiO ₃ ⁻	-955.88 ^[8]	Li ₂ TiO ₃	-1 579.80 ^[9]
Li ⁺	-293.30 ^[9]	TiO ₂ (hc)	-821.30 ^[8]
H ₂ O	-237.14 ^[9]	Ti ₂ O ₃ (hc)	-1 388.00 ^[8]
Ti(OH) ₃	-1 049.80 ^[8]		

Note: hc means hydrous compound.

钛复合氧化物 Li₄Ti₅O₁₂、Li₄TiO₄ 和 Li₂Ti₃O₇ 的吉布斯自由能函数至今未见报道。本文作者利用估算精度高、误差小的双参数模型^[10-11]先估算出锂钛复合氧化物标准生成焓(所用参数见表 2), 然后根据化学中广泛应用的同系线性规律^[12]估算所缺乏的标准生成吉布斯自由能值。估算时采用的其它热力学参数列于表 3 和 4。

表 2 298.15 K 下锂钛复合氧化物标准生成焓估算所用参数^[10-11]

Table 2 Parameters used for estimation of standard enthalpies of formation for lithium-titanium complex oxides at 298.15 K^[10-11]

Oxide	$A /$ (kJ·mol ⁻¹)	$A' /$ (kJ·mol ⁻¹)	C	C'	$\Delta_f G_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ₂ O	-80.99	-29.11	0.26	0.47	-589.73
TiO ₂	5.44	-63.35	0.02	0.16	-944.75

对于二元复合氧化物 $aM_mO_x \cdot bN_nO_y$, 可将其看作是简单氧化物 M_mO_x 和 N_nO_y 反应而成, a 和 b 分别为其反应系数。令反应 $aM_mO_x + bN_nO_y = aM_mO_x \cdot bN_nO_y$ 的焓变为 $\Delta_r H^\ominus$, 则 $aM_mO_x \cdot bN_nO_y$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H^\ominus$ 的关系为

$$\Delta_f H_m = a\Delta_f H_{M_mO_x}^\ominus + b\Delta_f H_{N_nO_y}^\ominus + \Delta_r H^\ominus \quad (1)$$

式中: $\Delta_f H_{M_mO_x}^\ominus$ 和 $\Delta_f H_{N_nO_y}^\ominus$ 分别为 M_mO_x 和 N_nO_y 的标准生成焓, kJ·mol⁻¹。

假定 $aM_mO_x \cdot bN_nO_y$ 的焓变 $\Delta_r H^\ominus$ 由两部分组成, 一部分为简单氧化物的贡献, 另一部分为简单氧化物间的相互作用, 其表达式如下:

$$\Delta_r H^\ominus = aA + bB + \frac{ab}{a+b}A' + \frac{ab}{a+b}B' \quad (2)$$

式中: A 和 A' 为 M_mO_x 的参数; B 和 B' 为 N_nO_y 的参数。由于每个氧化物均含有两个参数, 因此, 将此模型称为“线性双参数模型”。模型中的参数可利用已知二元复合氧化物的 $\Delta_r H^\ominus$ 通过回归方法求得。当该模型用于估算的 $|\Delta_r H^\ominus| > 100$ kJ·mol⁻¹ 时, 误差较小; 而对于 $|\Delta_r H^\ominus| < 100$ kJ·mol⁻¹ 的数据则偏差较大, 此时可采用对数双参数模型:

$$\ln(20 - \Delta_r H^\ominus) = aC + bD + \frac{ab}{a+b}C' + \frac{ab}{a+b}D' + E \quad (3)$$

式中: C 和 C' 为 M_mO_x 的参数; D 和 D' 为 N_nO_y 的参数; E 为常数。

由表 2 所列数据, 结合式(1)~(3), 求得锂钛复

表 3 298.15 K 时锂钛复合氧化物标准生成吉布斯自由能估算所用参数^[13]

Table 3 Parameters used for estimation of standard Gibbs free energies of formation for lithium-titanium complex oxides at 298.15 K^[13]

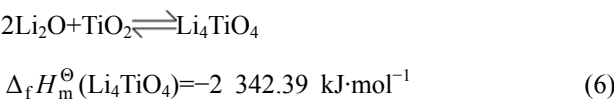
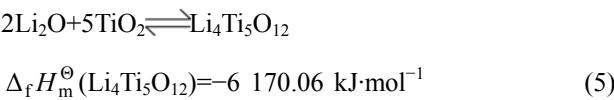
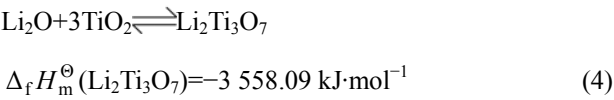
Compound	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Compound	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Li ₃ AsO ₄	-1 702.40	-1 595.02	Li ₂ SO ₄	-1 436.49	-1 321.58
LiBO ₂	-1 019.22	-963.07	Ca ₃ Ti ₂ O ₇	-3 950.50	-3 751.01
Li ₃ AlF ₆	-3 383.60	-3 223.79	Na ₂ Ti ₃ O ₇	-3 479.96	-3 277.43
Li ₂ CO ₃	-1 216.04	-1 132.12	Al ₂ TiO ₅	-2 628.81	-2 482.55
LiCl	-408.27	-384.02	Ba ₂ TiO ₄	-2 243.00	-2 132.90
Li ₂ O	-598.73	-562.10	Mg ₂ TiO ₄	-2 164.38	-2 047.72
LiAlSiO ₄	-2 124.20	-2 010.11	Li ₂ TiO ₃	-1 670.67	-1 579.77
LiAlSi ₂ O ₆	-3 054.70	-2 881.43	CaTiO ₃	-1 660.60	-1 575.25
Li ₂ B ₄ O ₇	-3 362.26	-3 170.30	MgTiO ₃	-1 572.56	-1 484.13
LiFeO ₂	-750.20	-694.69	Co ₂ TiO ₄	-1 445.95	-1 345.81
Li ₂ Si ₂ O ₅	-2 560.90	-2 416.85	TiO ₂	-938.72	-883.27
Li ₄ SiO ₄	-2 330.07	-2 203.63	TiCl ₄	-804.17	-737.20

表 4 298.15 K 时锂钛复合氧化物标准生成吉布斯自由能估算所用参数^[13]

Table 4 Parameters used for estimation of standard Gibbs free energies of formation for lithium-titanium complex oxides at 298.15 K

Compound	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Compound	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Compound	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
MgCO ₃	-1 012.19	Na ₃ AlF ₆	-3 144.79	NaAlSiO ₄	-1 980.01
MgO	-568.94	NaBO ₂	-919.39	NaAlSi ₂ O ₆	-2 854.08
MgSiO ₃	-1 462.02	Na ₂ CO ₃	-1 048.01	Na ₂ SiO ₃	-1 467.39
Mg ₂ SiO ₄	-2 057.88	NaCl	-384.02	Na ₂ Si ₂ O ₅	-2 324.16
MgSO ₄	-1 170.58	NaClO ₄	-254.23	LiClO ₄	-253.91
Li ₂ SiO ₃	-1 558.74	Na ₂ TiO ₃	-1 484.13	Na ₂ SO ₄	-1 269.85

合氧化物(Li₂Ti₃O₇、Li₄Ti₅O₁₂、Li₄TiO₄)的标准生成焓分别如下:



根据同系线性规律, 首先将锂钛复合氧化物看作钛化合物估算其标准生成吉布斯自由能。利用表 3 的热力学数据, 将各种钛化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 对 $\Delta_f G_m^\ominus$ 作图 (见图 1), 可以看出数据点几乎落在一条直线上, 说明

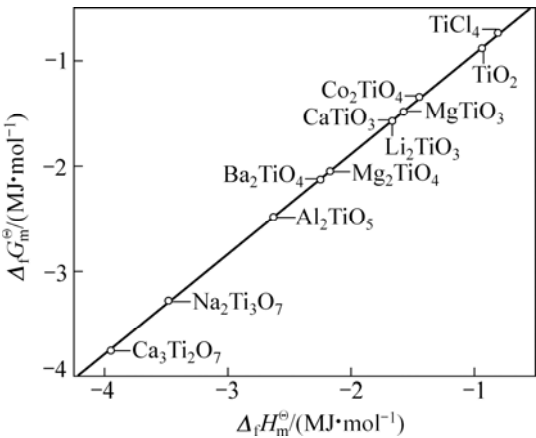


图 1 各种钛盐的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的线性关系
Fig.1 Linear relationship between $\Delta_f H_m^\ominus$ and $\Delta_f G_m^\ominus$ of various titanium salts

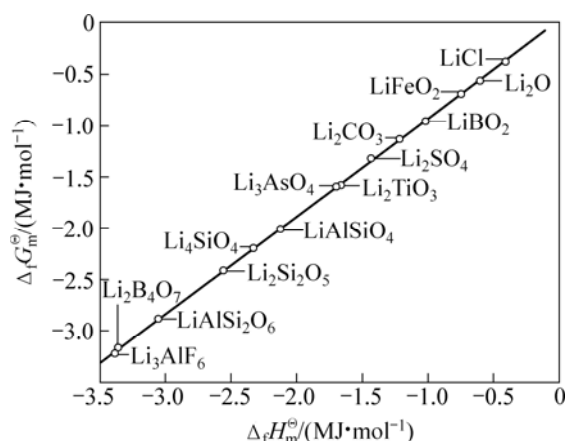


图2 各种锂盐的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的线性关系

Fig.2 Linear relationship between $\Delta_f H_m^\ominus$ and $\Delta_f G_m^\ominus$ of various lithium salts

两函数之间存在线性关系, 其直线方程如下

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ti salts}) = 0.951 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ti salts}) + 15.256 \quad (7)$$

其线性相关系数 $R=0.9993$ 。利用双参数模型估算所得到的各种锂钛复合氧化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值, 可计算求得 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4TiO_4 的标准生成吉布斯自由能分别为

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = -5855.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (8)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) = -3370.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{TiO}_4) = -2213.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10)$$

若将锂钛复合氧化物视为锂化合物重新进行估算, 将各种锂化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 对 $\Delta_f G_m^\ominus$ 作图, 得一条直线(见图2), 其方程如下:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li salts}) = 0.951 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Li salts}) + 15.058 \quad (11)$$

其线性相关系数 $R=0.9999$, 结合双参数模型估算的各种锂钛复合氧化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值, 可以得到:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = -5849.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (12)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) = -3366.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (13)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{TiO}_4) = -2211.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (14)$$

由此可见, 将锂钛复合氧化物视为钛化合物或锂化合物估算所得的标准生成吉布斯自由能数值的误差很小, 其平均值分别如下:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = -5852.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (15)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) = -3368.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (16)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{TiO}_4) = -2212.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (17)$$

上述两种途径对标准生成吉布斯自由能的估算所得数值误差虽然很小, 但均有赖于双参数模型估算标准生成焓。为检验建立在统计学基础上的双参数模型的可靠性, 采用另外一种完全不依赖双参数模型的方法分别估算 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 Li_4TiO_4 的标准生成吉布斯自由能。

首先, 根据同系线性规律, 利用表3所列的热力学数据, 将各种锂化合物与其对应的镁化合物标准生成吉布斯自由能作图(见图3), 得到拟合直线方程如下:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li salts}) = 1.078 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Mg salts}) + 0.658 \quad (18)$$

其线性相关系数 $R=0.9970$ 。由 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Mg}_2\text{TiO}_4) = -2047.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求得:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{TiO}_4) = -2207.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (19)$$

此值与双参数模型估算值(式(17))相比, 绝对误差为 $5.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对误差仅 0.24% 。

其次, 将各种锂化合物与其对应的钠化合物标准生成吉布斯自由能对应作图(见图4), 可以看出数据点排成一条直线, 两函数之间具有良好的线性关系。其直线方程如下:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li salts}) = 1.011 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na salts}) - 51.210 \quad (20)$$

其线性相关系数 $R=0.9992$ 。由 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) =$

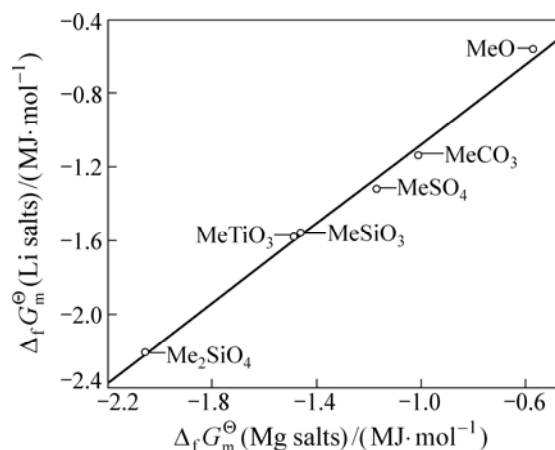


图3 镁盐与锂盐的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 间的同系线性关系

Fig.3 Congeneric linear relationship between $\Delta_f G_m^\ominus$ of magnesium salts and $\Delta_f G_m^\ominus$ of lithium salts

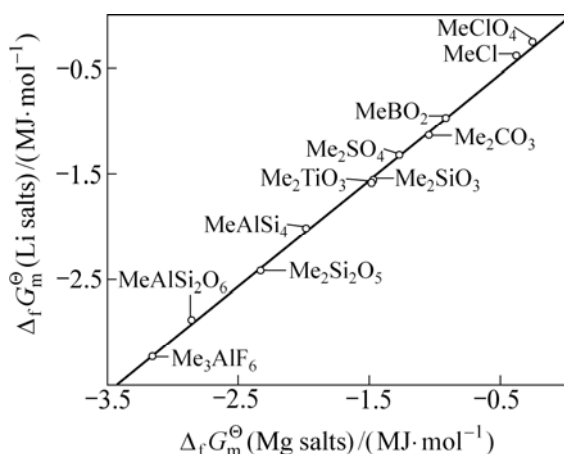


图4 钠盐与锂盐的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 间的同系线性关系

Fig.4 Congeneric linear relationship between $\Delta_f G_m^\ominus$ of sodium salts and $\Delta_f G_m^\ominus$ of lithium salts

$-3\,277.43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求得:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) = -3\,363.58\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (21)$$

其与双参数模型估算值(见式(16))相比,绝对误差为 $-4.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相对误差仅 -0.15% 。

综上所述,取不同估算方法所得结果的平均值,可得298.15 K下有关锂钛复合氧化物的标准生成吉布斯自由能如下:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = -5\,852.48\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (22)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7) = -3\,366.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (23)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Li}_4\text{TiO}_4) = -2\,209.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (24)$$

1.2 热力学平衡计算

对于金属-水系中可能存在的反应,可以分为以下3种类型:

- 1) 无电子得失的水解-中和反应;
- 2) 有电子得失的氧化-还原反应;
- 3) 氧化还原与水解中和反应共存。

第1类反应可表示为: $2\text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} = \text{M}_2\text{O}_n + 2n\text{H}^+$, 其pH与其离子活度之间的关系通过平衡常数 K 求得:

$$\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\ominus = -2.303RT \lg K \quad (25)$$

令 H^+ 离子活度系数为1,则有 $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$,于是有:

$$\text{pH} = \frac{\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\ominus}{4.606nRT} - \frac{\lg a_{\text{M}^{n+}}}{n} \quad (26)$$

第2类反应为半电池还原-氧化反应: $a\text{A} + b\text{B} + ze = c\text{C} + d\text{D}$, 其电位计算公式如下:

$$\varphi_{298.15\text{K}} = -\frac{\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \quad (27)$$

第3类反应可表示为 $a\text{A} + b\text{B} + ze + h\text{H}^+ = c\text{C} + d\text{D}$, 在 H^+ 离子活度系数为1时,其电位计算公式表示如下:

$$\varphi_{298.15\text{K}} = -\frac{\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} - \frac{h}{z} \times 0.0592 \text{pH} \quad (28)$$

基于上述3类反应的电位 φ 的计算方法,根据逐级反应原理以及 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系与 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系中可能存在的反应,可得到在298.15 K下体系内各平衡反应的 φ 和pH表达式,如表5所列。

1.3 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH图

为绘制 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系 φ -pH图,作了以下假设:

- 1) 以离子浓度代替离子活度;
- 2) 在水溶液中, Ti^{2+} 不能稳定存在^[8],因此不予考虑;
- 3) 水溶液中能稳定存在的 Ti^{3+} 、 TiO^{2+} 和 TiO_2^{2+} 等离子,不考虑其络合作用;
- 4) 对钛的氧化物仅考虑 TiO_2 和 Ti_2O_3 ,不考虑非计量比的 Ti_3O_5 和 Ti_4O_7 等;
- 5) 不考虑 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的存在。虽然锂钛复合氧化物能稳定存在的有4种,即 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。但是 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 只在高温下存在,温度降低则会分解为尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 TiO_2 ^[14]。

基于以上假设,列出有关反应及其 φ 和pH的关系(见表5)。根据表5中 φ 和pH的关系,在考虑无水钛氧化物(Anhydrous oxide)和水合钛氧化物(Hydrous oxide)两种情况下分别绘制了 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ 系在不同离子浓度($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 φ -pH图,如图5和6所示。

由图5(a)可知,在考虑钛氧化物为无水状态时, TiO_2 占据 φ -pH图中绝大部分区域,表明其结构相当稳定。即使在pH值为-2的强酸性条件下也看不到 TiO^{2+} 离子的优势区域。而 Ti_2O_3 的稳定区域很小,且只在还原性气氛下存在,在酸性溶液中则溶解得到 Ti^{3+} 。在更低的电位下, Ti_2O_3 和 Ti^{3+} 被还原成 TiH_2 。

然而,在考虑水合钛氧化物时,由于水合 TiO_2 的稳定性比无水 TiO_2 的差,因此,认为水合钛氧化物更有可能是离子水解时生成的产物。在101 325 Pa的 H_2 和 O_2 下,当 $[\text{H}^+] \geq 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时水溶液中出现了

表 5 Ti-H₂O 系和 Li-Ti-H₂O 系的平衡反应式及在 298.15 K 时的 φ -pH 计算式Table 5 Equilibrium reactions of Ti-H₂O and Li-Ti-H₂O systems and φ -pH equations at 298.15 K

Reaction No.	Reaction	Equation
1	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{TiH}_2$	$\varphi = -0.5586 + 0.0118 \lg[\text{Ti}^{3+}] - 0.0237 \text{pH}$
2	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{TiH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.5827 - 0.0592 \text{pH}$
3	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{hc}) + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{TiH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.4834 - 0.0592 \text{pH}$
4	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.0988 + 0.0592 \lg[\text{Ti}^{2+}] / [\text{Ti}^{3+}] - 0.1183 \text{pH}$
5	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.6710 - 0.0592 \lg[\text{Ti}^{3+}] - 0.2367 \text{pH}$
6	$\text{TiO}_2(\text{hc}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.0286 - 0.0592 \lg[\text{Ti}^{3+}] - 0.2367 \text{pH}$
7	$2\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.5506 - 0.0592 \text{pH}$
8	$2\text{TiO}_2(\text{hc}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{hc}) + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.0905 - 0.0592 \text{pH}$
9	$2\text{Ti}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\text{pH} = -0.6779 - 0.3333 \lg[\text{Ti}^{3+}]$
10	$2\text{Ti}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{hc}) + 6\text{H}^+$	$\text{pH} = -0.6711 - 0.3333 \lg[\text{Ti}^{3+}]$
11	$\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = -6.5060 - 0.51 \lg[\text{TiO}^{2+}]$
12	$\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2(\text{hc}) + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = -0.5928 - 0.51 \lg[\text{TiO}^{2+}]$
13	$2\text{Li}^+ + 3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 10.8701 - \lg[\text{Li}^+]$
14	$4\text{Li}^+ + 5\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 10.4684 - \lg[\text{Li}^+]$
15	$4\text{Li}^+ + 5\text{TiO}_2(\text{hc}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{hc}) + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 3.0771 - \lg[\text{Li}^+]$
16	$2\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 11.6282 - \lg[\text{Li}^+]$
17	$4\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_4\text{TiO}_4 + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 14.4034 - \lg[\text{Li}^+]$
18	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{Li}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 6\text{H}^+$	$\text{pH} = 12.4014 - \lg[\text{Li}^+]$
19	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{hc}) + 6\text{Li}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{hc}) + 6\text{H}^+$	$\text{pH} = 12.6933 - \lg[\text{Li}^+]$
20	$\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_4\text{TiO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 16.9787 - \lg[\text{Li}^+]$
21	$\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{hc}) + 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_4\text{TiO}_4(\text{hc}) + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 13.8469 - \lg[\text{Li}^+]$
22	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{TiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.2139 - 0.0592 \text{pH}$
23	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{TiO}_2(\text{hc}) + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.8641 - 0.0592 \text{pH}$
24	$5\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Li}^+ + 10\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 13\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.9662 - 0.0355 \text{pH} + 0.0237 \lg[\text{Li}^+]$
25	$5\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Li}^+ + 10\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{hc}) + 13\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.9662 - 0.0355 \text{pH} + 0.0237 \lg[\text{Li}^+]$
26	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.5260 + 0.0592 \lg[\text{Li}^+]$
27	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{hc}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.3408 + 0.0592 \lg[\text{Li}^+]$
28	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_4\text{TiO}_4(\text{hc}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$\varphi = 0.5216 + 0.5920 \text{pH} + 0.1183 \lg[\text{Li}^+]$
29	$\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{TiO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 0.4923 - 0.51 \lg[\text{TiO}_2^{2+}]$
30	$2\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 18\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 5\text{Ti}_2\text{O}_3 + 8\text{Li}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.0552 - 0.1065 \text{pH} - 0.0473 \lg[\text{Li}^+]$
31	$2\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{hc}) + 18\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 5\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{hc}) + 8\text{Li}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.0551 - 0.1065 \text{pH} - 0.0473 \lg[\text{Li}^+]$
32	$2\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 4\text{Li}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.8251 - 0.1776 \text{pH} - 0.1183 \lg[\text{Li}^+]$
33	$2\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{hc}) + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{hc}) + 4\text{Li}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.9562 - 0.1776 \text{pH} - 0.1183 \lg[\text{Li}^+]$
34	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{TiO}_2(\text{hc})$	$\varphi = 1.8349 + 0.0296 \lg[\text{TiO}_2^{2+}]$
35	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.7998 - 0.0592 \text{pH} + 0.0296 \lg[\text{TiO}_2^{2+}] / [\text{TiO}^{2+}]$
36	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$	$\varphi = -0.0592 \text{pH}$
37	$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$	$\varphi = 1.2289 - 0.0592 \text{pH}$
38	$\text{TiO}_2(\text{hc}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HTiO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{pH} = \lg[\text{HTiO}_3^-] + 17.9693$

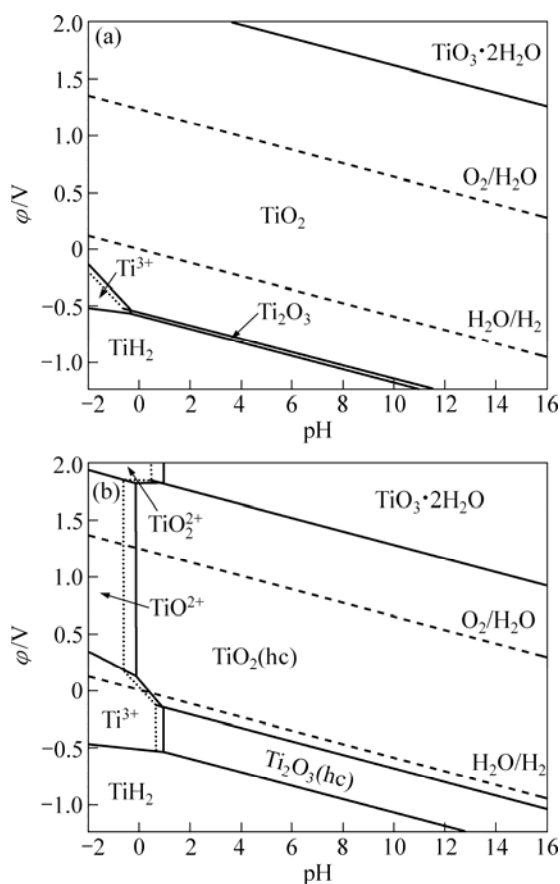
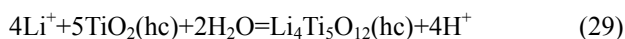


图 5 298.15 K 时 Ti-H₂O 系在不同离子浓度下的 ϕ -pH 图
Fig.5 ϕ -pH diagrams of Ti-H₂O system at different ions concentrations at 298.15 K (Solid line: $[\text{Ti}^{3+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; dashed line: $[\text{Ti}^{3+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (a) Anhydrous oxide, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiH}_2) = -80.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) Hydrous oxide, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiH}_2) = -80.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

TiO₂²⁺和 Ti³⁺离子,如图 5(b)所示。与图 5(a)相比, Ti³⁺离子和水合 Ti₂O₃的区域扩大。在更高的电位下则出现 TiO₂²⁺离子和 TiO₃·2H₂O 的稳定区。HTiO₃⁻作为更高碱性条件下存在的钛阴离子,因其平衡线在 pH=17.0 处(见表 5),因此不在此 ϕ -pH 图上显示。

如图 6(a)所示,在考虑无水钛氧化物的情况下,在 Ti-H₂O 中引入 Li⁺后,在 pH 值为 11.5~13.4(离子浓度 0.1 mol·L⁻¹)之间的水溶液中出现了 Li₄Ti₅O₁₂ 稳定区域。且随着 pH 值的增大,稳定区域依次为 Li₂TiO₃ 和 Li₄TiO₄。Li₄TiO₄ 作为更高碱性条件下存在锂钛复合氧化物,因其平衡线在 pH=18.0,因此,其稳定区域在此 ϕ -pH 图上未显示。

在考虑水合 TiO₂ 的情况下,若不考虑锂钛复合氧化物的水合态,对于如下反应式:



则有 $\text{pH} = -4.1383 - \lg[\text{Li}^+]$, 该 pH 值远远负于 TiO₂²⁺

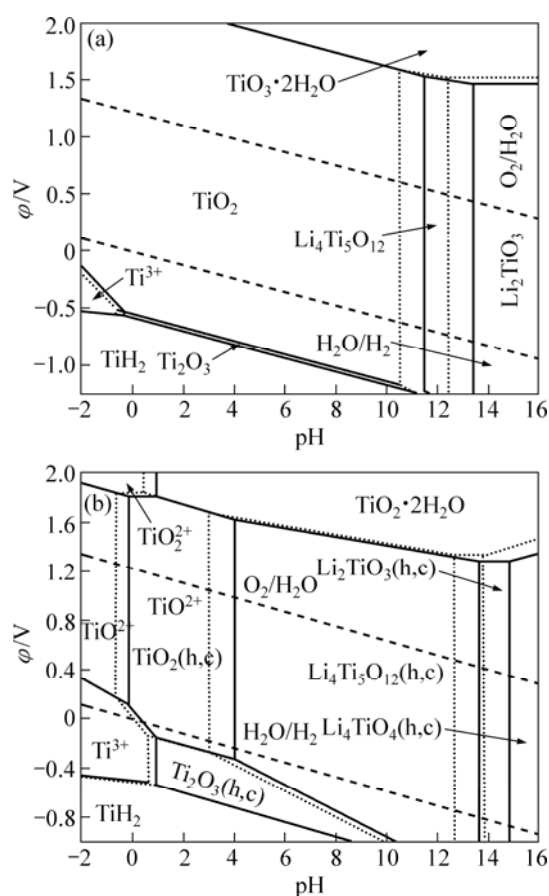


图 6 298.15 K 时 Li-Ti-H₂O 系在不同离子浓度下的 ϕ -pH 图
Fig.6 ϕ -pH diagrams of Li-Ti-H₂O system at different ions concentrations at 298.15 K (Solid line: $[\text{Li}^+]=[\text{Ti}^{3+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; dashed line: $[\text{Li}^+]=[\text{Ti}^{3+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=[\text{TiO}_2^{2+}]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (a) Anhydrous oxide, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiH}_2) = -80.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) Hydrous oxide, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiH}_2) = -80.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

离子与水合 TiO₂ 的平衡 pH 值($\text{pH} = -0.592 - 8 - 0.5 \times \lg[\text{TiO}_2^{2+}]$),这就意味着 Li₄Ti₅O₁₂ 的稳定区域将吞噬整个水合 TiO₂ 的稳定区域,这与实验事实不相符。

因此,在考虑水合 TiO₂ 的情况下,对锂钛复合氧化物相应地也考虑其水合状态^[8]。无水 TiO₂ 的标准生成吉布斯自由能为 888.80 kJ·mol⁻¹,比 2 个结合水的水合 TiO₂ 的 -821.30 kJ·mol⁻¹^[15]要负 67.50 kJ·mol⁻¹。因此,假定水合 Ti 化合物每失去一个结合水,其吉布斯自由能变化为 -33.75 kJ·mol⁻¹。对水合态的 Li₄Ti₅O₁₂、Li₂TiO₃ 和 Li₄TiO₄ 的结合水数依次考虑为 5、1 和 0,结合无水态锂钛复合氧化物的标准生成吉布斯自由能,从而得到水合 Li₄Ti₅O₁₂、Li₂TiO₃ 和 Li₄TiO₄ 的标准生成吉布斯自由能分别为 -5 683.73、-1 544.05 和 -2 209.72 kJ·mol⁻¹。由此绘制 298.15 K 下水合氧化物

Li-Ti-H₂O 系的 φ -pH 图, 如图 6(b)所示。与无水状态相比, 水合 TiO₂ 不如无水 TiO₂ 稳定, 因此更有利于 Li⁺ 的嵌入, 得到 Li₄Ti₅O₁₂ 的产物。其稳定区域很大, 在 pH 为 4.1~13.7 范围内均可稳定存在。同时, 在较高 pH(>13.7)下出现了 Li₂TiO₃ 的稳定区, 在更高的 pH(>14.8)下出现了 Li₄TiO₄ 的稳定区。

2 Li₄Ti₅O₁₂ 的水解合成验证

由图 6(b)可知, 在水溶液中, 以 TiO₂²⁺ 存在的 Ti(IV) 先水解得到水合 TiO₂(TiO₂·xH₂O)。由于结构的不稳定性, 在一定的 Li⁺活(浓)度及 pH 值下, Li⁺ 能嵌入水合 TiO₂ 中, 生成 Li₄Ti₅O₁₂。从热力学角度考虑, 当 Li⁺活(浓)度为 0.1 mol·L⁻¹、pH=4.1 时, 溶液中由水合 TiO₂ 嵌 Li 生成 Li₄Ti₅O₁₂ 的反应恰好达到平衡, 此时, 溶液中水合 TiO₂ 和 Li₄Ti₅O₁₂ 两相共存。之后, 随着 pH 的增大, 进入 Li₄Ti₅O₁₂ 的稳定区; pH 继续增大至 13.7 处后, 进入 Li₂TiO₃ 相稳定区; 当 pH 达到 14.8 时, 开始出现 Li₄TiO₄ 的稳定区。

TiO₂ 具有两种最典型的晶体结构: 金红石(Rutile)和锐钛矿(Anatase)。晶体结构的不同使金红石和锐钛矿表现出不同的物理化学性质。相比而言, 锐钛矿具有较小的密度, 其原子的排列要比金红石疏松得多, 因而, 更有利于嵌入 Li⁺ 而形成 Li₄Ti₅O₁₂^[16]。在 pH 较低(pH<4.1)时, Ti(IV)水解生成金红石 TiO₂, 由于其结构紧密, Li⁺ 不易嵌入而不能得到 Li₄Ti₅O₁₂, 随着 pH 的增加, 结构紧密的金红石量减少, 原子排列疏松的锐钛矿增多^[17], 使得 Li⁺ 离子的嵌入变易, Li⁺ 的嵌入量逐渐增多, 形成的 Li₄Ti₅O₁₂ 相也越来越多。然而, 随着 pH 的继续升高, Li⁺ 离子嵌入量继续增大, 最终得到 Li 与 Ti 摩尔比更高的 Li₂TiO₃, 甚至出现 Li₄TiO₄。因此, 根据上述 φ -pH 图, 25 °C 时, 在 TiCl₄ 水解合成 Li₄Ti₅O₁₂ 的实验中, 当离子浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时, pH 应控制在 3.0~12.8 之间为宜。

在 90 °C 和不断搅拌的条件下, 将 TiCl₄(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产)水溶液加入到 LiOH·H₂O(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产)溶液中, 充分反应 3 h, 控制反应体系平衡 pH 分别为 9.09、10.15 和 11.31, 得到白色沉淀经过滤后于 105 °C 下真空干燥得到前驱体, 分析 Li 和 Ti 的含量, 得前驱体中 Li 与 Ti 摩尔比($n(\text{Li})/n(\text{Ti})$), 见表 6)。在 Li₄Ti₅O₁₂ 中, 按化学计量其 Li 与 Ti 摩尔比为 0.8, 而合成的前驱体中, $n(\text{Li})/n(\text{Ti}) > 0.9$, 表明前驱体中已嵌入足够量的 Li。将前驱体在空气中于 800 °C 下热

处理 6 h 的样品, 采用日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪(Rigaku 公司生产, 日本)进行物相分析, 其结果如图 7 所示。其中在 pH=9.0 和 10.15 下合成的两个样品的特征峰与 Li₄Ti₅O₁₂ 标准卡片上的主要特征峰完全吻合, 表明在此实验条件下已经获得晶型结构完整的 Li₄Ti₅O₁₂ 产物。应用 MDI Jade 软件对 X 射线衍射数据进行拟合, 并根据式(30)计算 Li₄Ti₅O₁₂ 物相的纯度(P), 其结果列于表 6 中。从图 7 和表 6 可以看出, 在 pH 为 9~10 下合成的样品 Li₄Ti₅O₁₂ 纯度较高(Li₄Ti₅O₁₂ 含量大于 98%), XRD 谱上未检测到其他的杂相峰; 但在较高的 pH(pH 为 11.31)下获得的样品以尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂ 为主, 含有一定量的 Li₂TiO₃ 杂相。纯度的计算公式如下:

$$P = \frac{I_1}{I_2 + I_3} \times 100\% = \frac{I_1(311) + I_2(400)}{I_1(311) + I_2(400) + I_3(\bar{1}31) + I_3(\bar{1}33)} \times 100\% \quad (30)$$

式中: $I_1(311)$ 为 Li₄Ti₅O₁₂ 的(311)晶面的峰强度; $I_2(400)$ 为 Li₄Ti₅O₁₂ 的(400)晶面的峰强度; $I_3(\bar{1}31)$ 为 $I(\text{Li}_2\text{TiO}_3)$ 的($\bar{1}31$)晶面的峰强度; $I_3(\bar{1}33)$ 为 $I(\text{Li}_2\text{TiO}_3)$ 的($\bar{1}33$)晶面的峰强度。

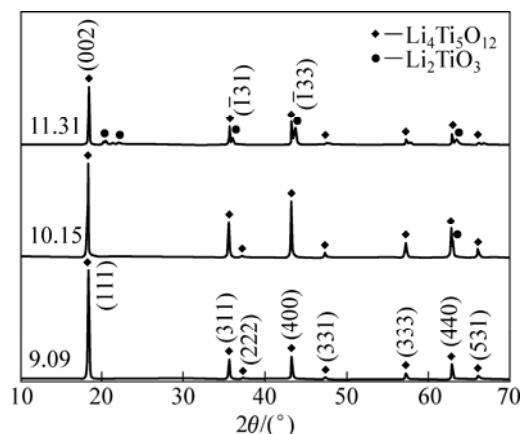


图 7 不同平衡 pH 时产物的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of products at different equilibrium pH

表 6 前驱体 Li/Ti 摩尔比及溶液平衡 pH 值对产物 Li₄Ti₅O₁₂ 相纯度的影响

Table 6 Effect of molar ratio of Li to Ti and solution equilibrium pH on phase purity (P) of Li₄Ti₅O₁₂ product

pH	$n(\text{Li})/n(\text{Ti})$	$P/\%$
9.09	0.907	99.32
10.15	0.917	98.28
11.31	1.131	57.02

上述实验在 pH 为 9~10 范围内合成了尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 验证了前述热力学分析的可靠性, 同时显示了从 TiCl_4 水溶液制备尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的技术可行性。

3 结论

1) 运用双参数模型和同系线性规律对 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_4TiO_4 的标准生成吉布斯自由能进行估算, 并绘制出 298.15K 时, 不同离子浓度的 $\text{Ti-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li-Ti-H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图。在 101 325 Pa 的 H_2 和 O_2 下, $\text{Ti-H}_2\text{O}$ 系主要以 TiO_2 的形式存在, TiO^{2+} 和 Ti^{3+} 只在强酸性条件下存在。引入 Li^+ 后, 随着 pH 值的升高, 化合物的稳定区域依次为 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 和 Li_4TiO_4 。

2) 在计算条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在水溶液中存在较大的热力学稳定区域, 且在水合条件下得到的稳定区域(对离子浓度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 在 4.1~13.7 之间)比无水条件下得到的稳定区域(pH 在 11.5~13.4 之间)要大得多, 吞噬大部分水合 TiO_2 的稳定区以及一部分水合 Ti_2O_3 的稳定区。实验结果证实这一热力学分析的正确性和可靠性, 在 90℃ 的碱性 LiOH 溶液中, TiCl_4 可以水解合成尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

REFERENCES

- [1] GUREFI A, CHAREST P, KINOSHITA K, PERRIER M, ZAGHIB K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium-ion storage negative[J]. *Journal of Power Source*, 2004, 126(1/2): 163-168.
- [2] KIM D H, AHN Y S, KIM J. Polyol-mediated synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticle and its electrochemical properties[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(12): 1340-1344.
- [3] OHZUKU T, UEDA A., YAMAMOTO N. Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [4] AMATUCCI G G. Nanostructure lithium titanate electrode for high cycle rate rechargeable electrochemical cell[P]. US 7211350, 2002.
- [5] 熊利芝, 何则强, 尹周澜, 陈启元. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合材料的湿法制备与表征[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(1): 306-309. XIONG Li-zhi, HE Ze-qiang, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Wet method preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 306-309.
- [6] 李运姣, 邱文顺, 习小明, 陈盼盼. TiCl_4 水溶液强水解合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究[J]. *矿冶工程*, 2009, 29(3): 78-82. LI Yun-jiao, QIU Wen-shun, XI Xiao-ming, CHEN Pan-pan. Study on synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by forced hydrolysis of TiCl_4 [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2009, 29(3): 78-82.
- [7] 陈盼盼, 李运姣, 习小明, 邱文顺. 酸性条件下 TiCl_4 水解法原位合成尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *金属材料与冶金工程*, 2008, 6: 7-13. CHEN Pan-pan, LI Yun-jiao, XI Xiao-ming, QIU Wen-shun. In-situ Synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by hydrolysis of TiCl_4 [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2008, 36(6): 7-13.
- [8] KELSALL G H, ROBBINS D J. Thermodynamics of $\text{Ti-H}_2\text{O-F(-Fe)}$ systems at 298K[J]. *J Electroanal Chem*, 1990, 283: 135-157.
- [9] DEAN J A. 兰氏化学手册[M]. 尚久方, 译. 北京: 科学出版社, 1991: 1467-1532. DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. SHANG Jiu-fang, transl. Beijing: Science Press, 1991: 1467-1532.
- [10] 郭培民, 赵 沛. 双参数模型估算复合氧化物的标准生成焓[J]. *钢铁研究学报*, 2007, 19(5): 25-29. GUO Pei-min, ZHAO Pei. Estimation of standard enthalpies of formation of complex oxide using two-parameter model[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2009, 19(5): 25-29.
- [11] 郭培民, 赵 沛, 李正邦. 矿物炼钢[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 14-37. GUO Pei-min, ZHAO Pei, LI Zheng-bang. Mineral steel-refining[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 14-37.
- [12] 温元凯, 邵 俊. 离子极化导论[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1985: 247-280. WEN Yuan-kai, SHAO Jun. The theory of ionic polarization[M]. Anhui: Anhui Education Press, 1985: 247-280.
- [13] BARIN I. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良, 牛四通, 译. 北京: 科学出版社, 2003: 1-1885. BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. CHEN Nai-liang, NIU Si-tong, transl. Beijing: Science Press, 2003: 1-1885.
- [14] COMBA P, MERBACH A. The titanyl question revisited[J]. *Inorg Chem*, 1987, 26(8): 1315-1323.
- [15] MILAZZO G, CAROLI S. Table of standard electrode potentials[M]. American: John Wiley and Sons Ltd, 1978: 174-179.
- [16] KRTIL P, DINA F. Li insertion into Li-Ti-O spinels: voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy study[J]. *J Electrochemical Society A*, 2001, 148(9): 1045-1048.
- [17] LI Y J, GEORGE P D. Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium(IV) chloride solutions by neutralization with MgO [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 90(1): 26-33.

(编辑 龙怀中)