

固体氚增殖材料 Li_2TiO_3 制备研究进展

李运姣, 徐 仓, 李 林, 王轩宇, 孔 龙

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 富含 ^6Li 的锂基陶瓷 Li_2TiO_3 以其可观的锂原子密度、低活化性、优异的化学稳定性、与结构材料良好的相容性以及良好的氚低温释放性能, 被公认为是一种综合性能优良、最具前途的固体氚增殖剂之一。详细评述国内外固相反应法及各种湿化学法合成 Li_2TiO_3 粉末的研究现状, 以及固相法、间接湿法和直接湿法制备 Li_2TiO_3 陶瓷小球的工艺现状及研究进展, 并对其优缺点进行比较, 探讨 Li_2TiO_3 陶瓷小球制备的未来发展方向。

关键词: Li_2TiO_3 ; 氚增殖剂; 陶瓷小球; 制备方法

中图分类号: TL349

文献标志码: A

Research progress on fabrication of Li_2TiO_3 solid tritium breeder materials

LI Yun-jiao, XU Cang, LI Lin, WANG Xuan-yu, KONG Long

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

Abstract: Lithium titanate (Li_2TiO_3) enriched with ^6Li is considered to be one of the most promising solid tritium breeders because of its reasonable lithium atom density, low activation, excellent chemical stability, good compatibility with structural materials and good tritium release characteristics at low temperatures. Recent studies on the research progress in synthesis of Li_2TiO_3 powders using solid reaction method and wet chemical methods were reviewed. The research progress in fabrication of Li_2TiO_3 pebbles using solid method, indirect-wet method and direct-wet method was reviewed and the advantages and disadvantages of different fabrication methods were compared. The developmental trends of the fabrication of Li_2TiO_3 pebbles were discussed.

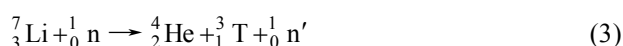
Key words: lithium titanate (Li_2TiO_3); tritium breeder; ceramics pebbles; fabrication method

随着社会经济的高速发展, 人类能源短缺和环境恶化的问题日益突出, 清洁、安全、可再生的核聚变能源备受世界各国的关注。为实现聚变堆或聚变-裂变混合堆燃料氚的自持, 需在反应堆中设计氚增殖包层, 利用堆芯 D-T 反应产生的聚变中子与增殖包层内的含锂材料反应产生氚而实现氚增殖^[1-3]。根据如下反应式(1)~(3)^[4], 由 D、T 聚变反应产生高能中子, 经过适当慢化, 轰击增殖剂(^6Li 、 ^7Li)不断产生氚, 以实现氚的自持, 产生的氚由惰性气体载带出。

D-T 聚变反应:



氚增殖反应:



氚增殖剂在聚变反应堆内主要完成聚变中子产氚和聚变能量输出两大功能, 为了使产氚过程经济并且可持续, 要求氚增殖剂有较高的氚增殖比($\text{TBR} > 1$), 因此, 选择锂原子密度高、富含锂的氚增殖剂对中子的循环利用至关重要(见式(3)), 增殖剂与中子倍增剂(如铍)^[5]不断接触产生氚, 以实现氚的自持。富含 ^6Li

的锂基陶瓷 Li_2TiO_3 , 以其可观的锂原子密度、低活化性、优异的化学稳定性、与结构材料良好的相容性^[6]以及良好的氚低温释放性能^[7-8], 被公认为是综合性能优良、最具前途的固体氚增殖材料之一^[9], 备受国内外研究者的关注。

固体氚增殖剂的形状可采用柱状、环状或球状等, 球形增殖剂具有装卸方便及剩余锂容易回收等特点, 且具有较大的比表面积, 小球间有更多的通道, 透气性能好, 有利于氚的扩散和释放。因此, 在目前聚变堆设计中, 几乎均选用球形增殖剂。为了使增殖剂在混合堆上应用时获得尽量多的氚, 小球装在辐照盒内, 小球的振实密度是一个关键的影响因素。同时, 其锂含量也是聚变反应堆的一个很重要的参数, 小球锂含量的增加可以减少为了实现氚的自持以保证核反应连续进行的 ^6Li 的富集量。因此, 小尺寸、粒径分布均匀、高密度的氚增殖剂球团更适用于聚变反应堆。

氚增殖剂的性能及应用效果与制备过程密切相关, 其性能受各种处理条件的影响, 可以通过改善各种工艺参数进行优化。同时, 还需考虑制备装置的实用性和经济性。目前, 国外对 Li_2TiO_3 固态增殖剂的研究报道相对较多, 而国内还停留在氚增殖材料制备工艺的探索阶段, 现有的研究成果提供的实验数据还非常有限。2003—2005 年, 日本和欧洲初步设计了 Li_2TiO_3 小球的性能指标^[10-11]。2007 年, 国际热核聚变实验堆计划(ITER)与各国联合提出了锂陶瓷小球的研发路线图和参考技术指标, 如表 1 所列^[12-13]。

表 1 锂基陶瓷小球参考技术指标^[12-13]

Table 1 Reference technology indexes of Li-base ceramic pebbles^[12-13]

Index	Value
Impurity/%	<0.3
Density/(%TD)	80-85
Sphericity	>0.7
Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	>0.1
Open porosity/%	4-8
Grain size/ μm	<5
Pebble diameter/mm	0.25-2
Crush probability/%	<0.5

1 Li_2TiO_3 粉末合成方法的研究现状

前人对 Li_2TiO_3 粉末的合成进行了大量的研究, 考虑合成方法的经济性与实用性, 不同的研究者采用不

同的合成方法, 主要有两种: 1) 固相反应法; 2) 湿化学法。湿化学法主要包括: 溶液燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法。

1.1 固相反应法

目前, Li_2TiO_3 粉末多采用固相反应法^[14-19]合成, 即以 TiO_2 和 Li_2CO_3 为原料, 将其充分研磨混合后在 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧制 5~12 h 合成。锂源种类、 TiO_2 结构(金红石型、锐钛矿型、无定形及其混合物等)与性能及其混合方式(普通混合、研磨和高能球磨等)都直接影响产物 Li_2TiO_3 粉末的结构、形貌和性能。PERAMUNAGE 和 ABRAHAM^[18]的实验结果表明, 在相同条件下(锐钛矿粒径 32 nm、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 O_2 流), 由于 LiOH 的熔点比 Li_2CO_3 的低, 导致其产物粒度粗大, 因此, 宜选择 Li_2CO_3 作为锂源。锐钛矿具有较低的密度, 其原子排列要比金红石的原子排列疏松得多, 因而更有利于嵌入 Li^+ 而形成 Li_2TiO_3 。通常 Li_2CO_3 适当过量以补偿高温 Li_2O 的挥发损失。反应式如下:



LULEWICZ 和 ROUX^[19]以 TiO_2 粉末(纯度高于 99.5%、比表面积为 $50\text{ m}^2/\text{g}$)和 Li_2CO_3 粉末(纯度高于 99%、比表面积为 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$)作为反应前驱体, 首先将粉末进行筛分处理, 然后将经筛分后的粉末均匀混合后于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热处理, 所得产物再经研磨得到粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的 Li_2TiO_3 粉末。

通过固相反应法得到的 Li_2TiO_3 粉末纯度高、操作过程相对简单、易于实现工业化, 但由于固相反应受到合成条件(固相扩散)的影响, 如反应不完全、需高温长时间热处理、所制得 Li_2TiO_3 粉末往往成分不均匀、化学计量难控制、粒度分布宽且粒度粗, 并受到原料 TiO_2 结构与形貌的限制, 其结构与形貌很难调控。

1.2 湿化学法

湿化学法的优势在于, 合成反应中的原料是原子或者分子级水平的均匀混合, 易在低温条件下得到纯物相 Li_2TiO_3 粉末, 并且所得 Li_2TiO_3 粉末粒度分布均匀、粒度小。目前, 用于制备 Li_2TiO_3 粉末的湿化学法主要有溶液燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法。

1.2.1 溶液燃烧法

溶液燃烧法的机理是将金属硝酸盐与燃料的水溶液经过加热脱水后, 引起混合物中金属硝酸盐和燃料的爆炸式燃烧分解, 此氧化还原反应放出大量的热, 促进材料合成反应的顺利进行。燃烧过程中升温速率

受燃料种类、组成和浓度影响很大,燃料在此过程中的作用除了作为燃料外^[20],还有一个重要的作用是在水分蒸发完后,与金属离子形成复合物,增加金属离子的溶解性,阻止选择性沉淀物的产生,常用的燃料有甘氨酸、尿素和丙氨酸。溶液燃烧法的特点如下:反应温度高、反应时间短和加热速率快。与固相反应法相比不需要持续的加热过程,在溶液燃烧合成反应中,反应物的点火温度远低于产物相转变过程所需的温度,燃料点燃后释放的能量足以维持相转变过程,并维持这一温度直到反应结束。

基于此法,不同的研究者分别以不同锂源和钛源进行了研究。JUNG等^[21]以 LiNO_3 和 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液为原液,以化学计量比的甘氨酸或有机溶剂为燃料,通过溶液燃烧法合成 Li_2TiO_3 粉末,其粒径为30 nm,比表面积为 $10\sim 14\text{ m}^2/\text{g}$,具有较好的烧结性能;压制的 Li_2TiO_3 圆片在 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结4 h后,密度为85%TD,表面颗粒尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。CRUZ等^[22]分别以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 TiO_2 为锂源和钛源,以尿素为燃料,在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下燃烧1 min获得了 Li_2TiO_3 粉末,但是较低的反应温度导致廉价 LiTiO_2 副产物的生成。为了补偿高温条件下锂的升华带来的损失,锂需要过量,而锂的过度过量又导致 Li_2CO_3 的生成,造成产品纯度较低。因此,此种方法锂量难以控制,也难以得到稳定的纯相 Li_2TiO_3 粉末。

溶液燃烧法由于燃料、氧化剂的添加及燃烧过程中锂的升华,所以最终产品 Li_2TiO_3 粉末纯度不高。此方法是以 TiO_2 或钛醇盐为原料,原料成本高,制备流程繁琐,燃烧过程中温度的急剧升高使整个过程不易控制,得到的粉体形貌不规则。

1.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用金属醇盐或无机盐的水解形成金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶,然后通过蒸发浓缩将溶质聚合成透明的凝胶,再将凝胶干燥去除有机成分得到 Li_2TiO_3 粉体材料的方法。溶胶-凝胶法合成 Li_2TiO_3 粉末的报道很多,选择的锂源、钛源及螯合剂多种多样。

仇征等^[23]分别以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和四异丙醇钛为锂源和钛源,以液态乙二醇为金属离子的载体,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 Li_2TiO_3 前驱体凝胶获得晶型较完整、颗粒细小均匀(平均粒径为50 nm左右)的 Li_2TiO_3 粉末。JUNG等^[24]分别以 LiNO_3 和 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 为锂源和钛源,以液态乙二醇为金属离子的载体,合成了粒径为70 nm、呈多孔状的 Li_2TiO_3 结晶粉末,将所得结晶粉末压片后于 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下持续烧结2 h后,其密度可达92%TD。WU等^[25]分别以 LiNO_3 和 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$ 为锂

源和钛源,以柠檬酸为螯合剂,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 Li_2TiO_3 前驱体凝胶4 h后,得到平均粒径为40 nm的 Li_2TiO_3 粉末。

与固相反应法和溶液燃烧法相比,溶胶-凝胶法具有化学均匀性好、纯度高、粒度细、可容纳不溶性组分或不沉淀组分及易于掺杂改性等优点。其最大不足是对原料要求苛刻,钛盐大都为金属有机物,制备成本昂贵,产生大量的无机和有机废液。

1.2.3 水热法

水热法是制备无机材料粉体的重要方法,是指在密闭体系中以水或酒精等非水溶剂作为反应介质在一定温度及体系自生压力下使原始混合物进行反应,从而得到所需粉体的方法。与固相反应法相比,水热法为 Li_2TiO_3 粉末合成提供了一个方便的途径,可在合适的条件下于密闭容器中一步制备出粒度分布均匀、结晶度高、物相纯度高的 Li_2TiO_3 粉末,并可通过改善一系列操作参数,如温度、时间、溶液浓度、pH值、液固比率及添加剂等,来控制颗粒粒径及形态,有利于晶体晶化及所需晶型的形成。

近年来,国内外不少文献^[26-30]报道了水热法合成 Li_2TiO_3 粉末,并分析了原料种类、温度、时间及洗涤等因素对合成 Li_2TiO_3 粉末组成及结构的影响。TOMIHA等^[29]以 TiO_2 (锐钛矿,7 nm)为钛源, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源,在不同 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度、温度和反应时间条件下水热合成了 Li_2TiO_3 前驱体, Li_2TiO_3 前驱体经洗涤干燥后对产物组成和形态进行了分析,实验结果表明, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度越高、反应温度越高和反应时间越长,对合成纯相 Li_2TiO_3 越有利。LAUMANN等^[30]以 TiO_2 (金红石与锐钛矿的混合物)和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应18 h,料浆在不洗涤条件下得到了立方结构的亚稳态 $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉末,该亚稳态 $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉末经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后可得 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉末。但亚稳态 $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉末经过水洗之后,缺锂可达75%,最终产物为 TiO_2 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的混合物。

在温和的水热条件下,一方面可以使在常温常压下的溶液中难以进行的化学反应在高温高压下得以顺利进行,另一方面可以晶化为具有特定价态、特殊构型、平衡缺陷的晶体且不需经热处理就可以得到所需晶型的产物。与固相法相比,其流程简单,易于在工业上应用;与溶胶-凝胶法相比,其试剂成本较低,是一种较有发展前途的方法。

1.3 Li_2TiO_3 粉末合成方法的比较

纵观上述 Li_2TiO_3 粉末合成方法可以看出,产物 Li_2TiO_3 的晶体结构、形貌、稳定性及其他性能除受

Li_2TiO_3 粉末合成方法的影响之外, 还受到 TiO_2 结构(金红石型或锐钛矿)、形貌、粒度以及原料混合程度的影响。TEREZA 等^[31]比较了水热法和传统固相法合成纳米 Li-Ti-O 尖晶石的结构和插锂机理。其研究表明, 合成方法既影响产物的化学组成, 又影响产物的形状及内部结构, 而内部结构进一步控制插锂过程, 即水热合成产物比固相合成产物多了 8b 位的 Li 嵌入过程, 进而更有利于提高其结构的稳定性。无论固相反应法还是湿化学法都离不开以钛醇盐或 TiO_2 为钛源, 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, 锐钛矿具有较低的密度, 其原子排列比金红石的原子排列疏松得多, 因而更有利于嵌入 Li^+ 。根据原料混合程度可分为如图 1^[32]所示的 3 种形式。

对于固相反应法^[14-19], 其过程为纳米级 TiO_2 (锐钛矿或锐钛矿与金红石的混合物)颗粒与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 等锂盐颗粒按一定 Li 与 Ti 的摩尔比混合后, 再高温长时间热处理来制备 Li_2TiO_3 粉末(见图 1(a))。ALSHWAFY 等^[33]以 TiO_2 与 Li_2CO_3 为原料, 对固相反应法制备 Li_2TiO_3 进行动力学研究。研究表明, Li^+ 通过产物层 Li_2TiO_3 向 TiO_2 颗粒内部扩散, 并由产物层 Li_2TiO_3 内扩散控制。由于反应原料是 TiO_2 颗粒和锂盐颗粒之间的固相接触, 加热时原料依靠固体微粒中分子的扩散传质, 以足够的高温 and 相当长的反应时间提供反应动力。原子和离子要通过缓慢的扩散接触才能反应, 且固体生成物需要进一步的扩散反应, 经过长时间的热处理以达到物质间的均匀分布以及原子或离子在晶格中的均匀占位, 才能再次晶化结晶为单斜晶 Li_2TiO_3 , 这需要足够高的温度以及足够长的时间来保证反应的彻底进行, 使 Li_2TiO_3 产物颗粒长大和团聚, 导致 Li_2TiO_3 小球的密度不高及小球颗粒粗大, 从而影响产氙性能。

对于以钛醇盐或钛的无机盐为原料的溶液燃烧法^[20-22]或溶胶-凝胶法^[23-25], 在钛醇盐或无机盐水解形成无定型 TiO_2 的同时, Li^+ 被吸附, 从而形成含锂钛复合氧化物前驱体, 与固相法相比, 其颗粒间的接触为原子或者分子级水平接触, 成分均匀, 可大大缩短热处理时间。但由于存在部分物理吸附(夹杂)的锂盐, 因此也有部分 Li_2TiO_3 是通过颗粒与颗粒之间的混合而成, 这部分就相当于固相反应, 也需要相当长的高温过程(见图 1(b))。

水热法^[26-30]合成 Li_2TiO_3 包括多个步骤, 对于钛源为无水的 TiO_2 粉末, 如金红石或锐钛矿, 必须通过水解作用打断 Ti-O 键, 使 Ti 键羟基化, 形成 $\text{Ti}(\text{OH})_x^{4-x}$ 络合物, 在水溶液中直接与 Li^+ 反应合成 Li_2TiO_3 。水热合成过程中 Li_2TiO_3 的成核可能发生在 TiO_2 微粒上(不均匀成核)或直接在溶液中形成(均匀成核)。当钛源(如金红石)不能完全溶解时, 发生不均匀成核, 因此也有部分 Li_2TiO_3 是通过尚未溶解的 TiO_2 颗粒与锂盐颗粒之间混合而成(见图 1(b))。如 LAUMANN 等^[30, 34]以颗粒大小约为 100 nm 的 TiO_2 (金红石与锐钛矿的混合物)和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 160 °C 下反应 18 h, 通过水热法合成亚稳态 Li_2TiO_3 粉末, 并进行了动力学研究。研究表明, 此水热反应并非 TiO_2 溶解-沉淀机制, 而是 Li^+ 向 TiO_2 分子内扩散成核长大为亚稳态 $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 机制, 说明此种原料混合方式为原子级与分子级混合方式, 将产物经过水洗之后, 缺锂可达 75%, 因此, 此种亚稳态 Li_2TiO_3 粉末的活性高, 稳定性较差, 需要经过高温热处理才能得到稳定的 Li_2TiO_3 粉末。若钛源完全溶解, 则钛离子能与锂盐在溶液中发生均匀成核(见图 1(c)), $\text{Ti}(\text{IV})$ 离子与 Li^+ 直接反应生成无定形 Li_2TiO_3 , 达到 Li、Ti 和 O 的原子级混合, 不但可以得到混合均匀的纳米 Li_2TiO_3 前驱体, 而且降低了热处理的强度, 便于合成

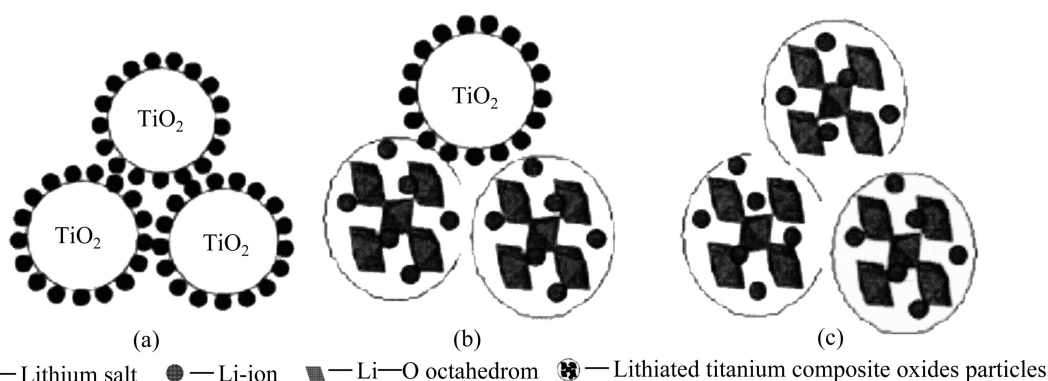


图 1 原料的 3 种不同混合方式示意图^[32]

Fig. 1 Schematic diagram of three different distribution patterns of raw materials^[32]: (a)—Molecular level; (b)—Molecular or atomic level; (c)—Atomic level

粒度小、粒径分布均匀的纳米 Li_2TiO_3 材料。FATTAKHOVA 等^[26]以 TiO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 120~200 °C 下于水或酒精中进行水热反应, TiO_2 完全溶解,制备出阳离子紊乱排列的纳米 Li-Ti-O 尖晶石。

相比较,水合二氧化钛($\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 < n \leq 2$)^[35]、 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ ^[36]和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ^[37]凝胶等钛源具有无定形或发育不完善的晶体结构,反应活性较高,在水溶液中能避免部分羟基化过程,其用于 Li_2TiO_3 粉末制备还未见报道。因此,以来源广泛、价格低廉的活性 TiO_2 作为钛源,实现原子或分子级水平嵌锂的合成方法将具有较大的发展前途。

2 Li_2TiO_3 陶瓷小球制备方法的研究现状

Li_2TiO_3 陶瓷小球制备方法有多种,通常分为固相法(即机械法)、间接湿法和直接湿法。不同制备方法生产的陶瓷小球的内部结构及晶粒结构不尽相同,物理性能也有所不同,如球形 Li_2TiO_3 陶瓷增殖剂的微观结构(晶粒大小、孔隙大小及分布)、密度、球形度、粒径分布、抗压强度及热收缩率等,都将对 Li_2TiO_3 陶瓷增殖剂产氦性能如氦在晶粒中的输运与释放产生影响,因此,释氦性能优良的固体增殖剂,应具备高锂密度、晶粒尺寸小、晶粒分布均匀、开孔丰富、氦易于在晶粒内扩散和在表面进行同位素交换反应的特点。

2.1 固相法

固相法主要包括模具压制法、挤压-成型-滚动法、粒化滚动法、熔化法、“行星式”滚动法等。

广泛应用的成型方法是模具压制法,其生产效率高、易于自动化、制品烧成收缩率小、不易变形,但制得的陶瓷小球尺寸较大,球形度不好。该法多用于制备棒柱状或圆片形简单瓷件,且对模具质量要求较高,若制备小尺寸陶瓷小球,效率较低。

JUNG^[38]采用溶液燃烧法制备 Li_2TiO_3 粉末,然后通过模具在 300 MPa 下压制直径为 10 mm、厚度为 3 mm 的圆片,将圆片置于 1 100 °C 下烧制 4 h 后,其表面具有 0.5 μm 左右的小孔,密度为 85%TD,从 600 °C 到 1 200 °C 线性收缩 20%。从这些结果可以看出,此种方法制得的圆片密度较低。此外,该方法利用燃料的燃烧提供热量,其在制备 Li_2TiO_3 粉末的过程中需加入燃料,这使得产物 Li_2TiO_3 杂质含量较高,产品纯度低。WU 等^[25]采用溶胶-凝胶法先制得了 Li_2TiO_3 粉末,然后通过模具在 4 MPa 下将 Li_2TiO_3 粉末压制成

直径为 10 mm、厚度为 1.5~2 mm 的圆片,圆片在 1 100 °C 下烧制 4 h 后,其密度为 90%TD,孔隙率较大,圆片内部有 2 μm 左右的小孔,开孔率和闭孔率分别为 5.5%和 4.5%。

采用挤压-成型-滚动法、粒化滚动法^[39-40]和熔化法这 3 种机械方法很难获得球形度高的小球,小球粒径难以控制在 1 mm 以下,且抗压强度不高。LULEWICZ 和 ROUX^[19]用挤压-成型-滚动法制备的 Li_2TiO_3 小球球形度较好,直径为 0.9~1.2 mm,压碎强度约为 61 N,产量较大(可达 150 kg/a),但是密度较低(80%TD~90%TD)。JUNG 等^[40]用粒化滚动法制备的 Li_2TiO_3 小球球形度不好、直径大(2 mm)、密度低(80%TD~87%TD),且小球的抗压强度不高。王和义和傅依备^[41]提出的“行星式”滚动法是将已造粒的陶瓷粉末放入滚动筒内,滴加少量去离子水,颗粒随滚动筒的转动而在筒壁上滚动,最终形成陶瓷小球。该法能制备出球形度较好且强度较高的陶瓷小球,并且简单易行,投资较少,但小球直径一般大于 1 mm,且尺寸分布不均匀。

2.2 间接湿法

间接湿法均是先制得 Li_2TiO_3 粉末,然后在 Li_2TiO_3 粉末中加入粘结剂(如聚乙烯醇(PVA)、藻酸钠),混合均匀后滴入液氮冷冻收缩成型,或滴入极冷的有机溶剂(甲醛、丙酮等),利用液滴表面张力成球,再经干燥、烧结得到陶瓷小球。这样制备的陶瓷小球,可以方便地进行回收和再生产,间接湿法已经用于 Li_4SiO_4 和 Li_2TiO_3 的制备。

当采用间接湿法工艺制备锂陶瓷小球时,制备小球前驱体的凝胶固体含量难于超过 50%,导致最终成型的 Li_2TiO_3 陶瓷小球密度不高,许多研究者针对间接湿法制备小球的这一缺点进行了优化。TSUCHIYA 等^[42]以 PVA 为粘结剂,将粉末加入粘结剂中,混合均匀后滴入丙酮冷浴中成球,经陈化、干燥和烧结制得 Li_2TiO_3 小球,其密度为 80%TD~85%TD、粒径为 1.5 mm、球形度为 1.2、抗压强度为 46 N,此种方法制得的小球球形度不高,密度低。LAAN 等^[43]又对小球滴落过程进行了改进,引入振动滴落系统,通过这种方法制备了直径为 1 mm、球形度大于 1.1、在 1 300 °C 下烧结 4 h 后小球表面晶粒大小为 20 μm 、密度为 80%TD 的 Li_2TiO_3 小球。

在此基础上,TSUCHIYA 等^[11]采用另外一种间接湿法制备 Li_2TiO_3 小球,即以 H_2O_2 (30%,质量分数)+柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)为溶剂,先将 Li_2TiO_3 粉末溶解制成悬浮液,将悬浮液滴入低温的丙酮溶胶池内,形成溶

胶小球, 再经陈化、干燥和烧结, 制得球形度较好的 Li_2TiO_3 小球, 但是用此法得到的小球密度低。WU 等^[44]在此基础上, 对制球工艺参数进行优化, 在柠檬酸与 Li_2TiO_3 粉末摩尔比为 1:1、烧结制度为 1 050 °C 下烧结 6 h 的条件下制备了直径为 1.2 mm 左右、球形度好、小球表面晶粒尺寸为 2~3 μm 、相对密度高达 91%TD、压碎强度约为 40 N 的 Li_2TiO_3 陶瓷小球, 该工艺过程简单、操作容易、成本低廉、便于控制产品组成, 具有应用潜力。

2.3 直接湿法

直接湿法(即溶胶-凝胶法)用于制备直径小于 1 mm 的 Li_2TiO_3 陶瓷小球。该法具有操作温度低、成球均匀、无需制备 Li_2TiO_3 粉末、直接混合钛源、锂源及螯合剂等原料等优点, 经过溶胶、陈化、凝胶和煅烧等过程制得 Li_2TiO_3 陶瓷小球, 但其机械强度低, 影响生成物组成和性能的因素较多, 如 pH 值、反应物浓度比、温度、有机物杂质等。此法已用于制备 Li_2O 、 Li_2TiO_3 、 Li_4SiO_4 和 Li_2ZrO_3 小球。

直接湿法制备 Li_2TiO_3 小球已有较多的文献报道^[45-47], 所采用的锂源和钛源也多种多样。LAAN 和 MUIS^[45]利用 Li_2CO_3 和 TiO_2 的明胶粉末与羟基乙基纤维素混合, 在一定条件下于甲苯浴中形成凝胶球团, 再经煅烧处理得 Li_2TiO_3 小球。WU 等^[46]分别以 LiNO_3 和 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 为锂源和钛源, 通过水基溶胶-凝胶法制备了密度为 68%TD、球形度为 1.08 的 Li_2TiO_3 小球。由于制得的 Li_2TiO_3 小球密度较低, WU 等^[47]对此方法进行了优化, 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 代替 LiNO_3 或醋酸

锂作为锂源, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 为钛源, 研究了烧结温度、溶胶黏度及溶液 pH 值对小球密度的影响, 在溶胶黏度为 3.4~8.0 Pa·s、溶液 pH 值为 8.5~12.5 的条件下得到 Li_2TiO_3 凝胶小球, 然后将其置于 1 100 °C 下烧结 4 h, 制得密度为 85%TD 的 Li_2TiO_3 小球。

可以看出, 采用直接湿法可以制备球形度好、密度高的小球, 但是影响生成物的因素较多, 如 pH 值、反应物浓度比、温度、有机物杂质等都会影响凝胶小球的性能。

2.4 其他方法

团聚-烧结法及熔融法不常见。团聚-烧结法制备的小球形状不规则, 粒径分布较大; 熔融法是将 Li_2TiO_3 先驱体加热至熔化, 然后通过滴入冷却液收缩或通过喷雾法成球, 再经干燥、烧结得到最终产物, 其中熔融喷雾法^[48]能制得高密度的 Li_2TiO_3 陶瓷小球。熔融法流程简单, 可直接将锂盐和其他相应原料按配比加到炉膛内熔融, 适于工业规模生产, 其缺点在于熔融装置和小球喷嘴使用昂贵的铂铑合金材料, 前期设备成本及仪器维护费用均过高, 而且由于小球成型过程中急速冷却, 内外冷却不均匀, 导致小球存在大量的内应力, 更严重是, 这些应力将使小球产生大量裂纹而不能使用。

2.5 Li_2TiO_3 陶瓷小球制备方法的比较

国内外 Li_2TiO_3 陶瓷氚增殖剂小球制备研究现状如表 2 所列。纵观国内外 Li_2TiO_3 陶瓷小球的制备方法不难看出, 固相法(即机械法)虽然简单易行、投资较

表 2 国内外 Li_2TiO_3 陶瓷氚增殖剂小球制备研究现状

Table 2 Recent developments in fabrication of Li_2TiO_3 ceramic breeder pebbles

Organization	Fabrication process	Pebble size/mm	Density/(%TD)	Grain size/ μm
JAERI, Japan	Spheronization granulation	≤ 1.0	80~85	~5
	Wet process-dehydration	0.5~3.0	80~90	5~20
	Wet process- TiO_2 additional	0.5~3.0	80~93	5~25
	Wet process-replace	0.2~0.3	93	15
CEA, EU	Heating reunion	0.6~1.0	89~90	1~2.5
	Extrusion-carbonation	0.8~1.5	90~94	1~2
ENEA, EU	Wet process	0.2~1.0	~90	3~20
SICCAS, China	Extrusion/spheronization	0.6~1.1	75~82	5~15
	Li-Ti complex solution	1.08~1.32	85~91	1~3
	Sol-gel method	1~1.5	83~85	5~10
CCHEN, Chile	Extrusion-spheronization	2.1	60	3~4

少、生产效率高、易于自动化,但是固相法制备的 Li_2TiO_3 陶瓷小球尺寸大、粒径分布不均匀、球形度不高,并且制备过程中需使用大量粘结剂,不仅导致所制备的 Li_2TiO_3 陶瓷小球纯度不高,而且在烧结过程中,由于粘结剂的燃烧,阻碍小球的致密化,最终不能获得密度高的小球。间接湿法和直接湿法(即溶胶-凝胶法)的关键是溶液的配制以及滴落成球装置的改进,通过对混合液特性以及流动空气、机械震动、管口几何形状等方面的改进,加快液滴脱离管嘴口的速度,使制备的 Li_2TiO_3 陶瓷小球粒径分布均匀、粒径小于 2 mm、球形度较好,球密度高,更重要的是这两种方法有利于残余锂溶液的回收,因此,间接湿法与直接湿法受到了广泛的关注。熔融法制备 Li_2TiO_3 陶瓷小球可以获得密度较高、流程简单、适于工业规模生产,但其设备成本及仪器维护费用昂贵。

3 结语

Li_2TiO_3 粉末的纯度、颗粒大小、粒径分布以及活性等都将对 Li_2TiO_3 陶瓷小球的制备及小球产氦性能产生很大的影响,因此, Li_2TiO_3 粉末制备方法的研究意义深远,探索能耗低、原料成本低廉、制备流程简单、污染小的 Li_2TiO_3 粉末制备方法是众多研究者关注的热点。到目前为止,国内外文献报道的 Li_2TiO_3 陶瓷小球制备方法有多种,这些方法各有优缺点,而湿法工艺比较成熟,是一种简单易行、成本低廉的制备方法,探索批量化、低成本和高性能 Li_2TiO_3 锂基陶瓷小球的制备方法仍是研究者关注的热点。同时,国内需要进一步加强对 Li_2TiO_3 锂基陶瓷产品的辐照行为、产氦性能、氦释放行为和机理以及锂回收问题的相关研究^[2],积累 Li_2TiO_3 锂基陶瓷增殖剂的物理、结构和氦性能实验数据,为今后固体增殖剂的选择提供可靠的性能数据。

REFERENCES

- [1] 陈晓军, 王和义, 罗阳明, 冯开明, 温兆银. CH HCSB TBM 中固体氦陶瓷增殖剂微球研究进展[J]. 核聚变与等离子体物理, 2006, 26(3): 210–216.
CHEN Xiao-jun, WANG He-yi, LUO Yang-ming, FENG Kai-ming, WEN Zhao-yin. Ceramic breeder pebbles for CH HCSB test blanket module [J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2006, 26(3): 210–216.
- [2] 朱德琼, 陈晓军, 彭述明. 固体氦增殖剂的制备及性能综述[J]. 材料导报, 2008, 22(9): 72–76.
ZHU De-qiong, CHEN Xiao-jun, PENG Shu-ming. Review of fabrication and properties of solid tritium breeders [J]. Materials Review, 2008, 22(9): 72–76.
- [3] FENG K M. Design description document for the Chinese Helium Cooled Solid Breeder (CH HC-SB) test blanket module (TBM) (Version II) [R]. Chengdu: SWIP, 2005.
- [4] FASEL D, TRAN M Q. Availability of lithium in the context of future D-T fusion reactors [J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75/79(1/4): 1163–1168.
- [5] IHLI T, BASU T K, GIANCARLI L M, KONISHI S, MALANG S, NAJMABADI F, NISHIO S, RAFFRAY A R, RAO C V S, SAGARA A, WU Y. Review of blanket designs for advanced fusion reactors [J]. Fusion Engineering and Design, 2008, 83(7/9): 912–919.
- [6] ROUX N, AVON J, FLOREANCIG A, MOUGIN J, RASNEUR B, RAVEL S. Low temperature tritium releasing ceramics as potential materials for the ITER breeding blanket [J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233/237: 1431–1435.
- [7] KOPASZ J P, MILLER J M, JOHNSON C E. Tritium release from lithium titanate, a low-activation tritium breeding material [J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 212/215(B): 927–931.
- [8] MILLER J M, HAMILTON H B, SULLIVAN J D. Testing of lithium titanate as an alternate blanket material [J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 212/215(Part B): 877–880.
- [9] JOHNSON C E, HOLLEMVERG G W, ROUX N, WATANABE H. Current experimental activities for solid breeder development [J]. Fusion Engineering and Design, 1989, 8: 145–153.
- [10] TSUCHIYA K, KAWAMURA H, UCHIDA M, CASADIO S, ALVANI C, ITO Y. Improvement of sintered density of Li_2TiO_3 pebbles fabricated by direct-wet process [J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 69: 449–453.
- [11] TSUCHIYA K, KAWAMURA H, CASADIO S, ALVANI C. Effects of gelation and sintering conditions on granulations of Li_2TiO_3 pebbles from Li-Ti complex solution [J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75/79: 877–880.
- [12] YING A, AKIBA M, BOCCACCINI L V, CASADIO S, DELL'ORCO G, ENOEDA M, HAYASHI K, HEGEMAN J B, KNITTER R, VAN DER LAAN J, LULEWICZ J D, WEN Z Y. Status and perspective of the R&D on ceramic breeder materials for testing in ITER [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367/370(B): 1281–1286.
- [13] KNITTER R, ALM B, ROTH G. Crystallisation and microstructure of lithium orthosilicate pebbles [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367/370(B): 1387–1392.
- [14] HOSHINO T, SASAKI K, TSUCHIYA K, HAYASHI K, SUZUKI A, HASHIMOTO T, TERAJ T. Crystal structure of advanced lithium titanate with lithium oxide additives [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386/388: 1098–1101.
- [15] MANDAL D, SHENOI M R K, GHOSH S K. Synthesis & fabrication of lithium-titanate pebbles for ITER breeding blanket

- by solid state reaction & spherodization [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85(5): 819–823.
- [16] OMOTO K, HASHIMOTO T, SASAKI K, TERA I T, HOSHINO T, YASHIMA M. Structural analysis of Li_2TiO_3 by synchrotron X-ray diffraction at high temperature [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417(1/3): 692–695.
- [17] LIANG J, LU W Z, WU J M, GUAN J G. Microwave dielectric properties of Li_2TiO_3 ceramics sintered at low temperatures [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2011, 176(2): 99–102.
- [18] 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.
- [19] LULEWICZ J D, ROUX N. Fabrication of Li_2TiO_3 pebbles by the extrusion-spheronisation-sintering process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307/311(1): 803–806.
- [20] CHICK L A, PEDERSON L R, MAUPIN G D, BATES J L, THOMAS L E, EXARHOS G J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders [J]. *Materials Letters*, 1990, 10(1/2): 6–12.
- [21] 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(8/14): 1039–1044.
- [22] CRUZ D, PFEIFFER H, BULBULIAN S. Synthesis of Li_2MO_3 ($\text{M}=\text{Ti}$ or Zr) by the combustion method [J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(5): 470–475.
- [23] 仇 征, 唐宇峰, 杨 立. 乙二醇基溶胶凝胶法合成纳米级 Li_2TiO_3 材料[C]//上海市化学化工学会 2008 年度学术年会论文集. 上海, 2008: 55–56.
- CHOU Zheng, TANG Yu-feng, YANG Li. Fabrication of nano-sized Li_2TiO_3 powder by ethylene glycol-based sol-gel method [C]// Proceedings of the 2008 Academic Conference of Shanghai Society of Chemistry and Chemical Industry. Shanghai, 2008: 55–56.
- [24] 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(1/3): 194–198.
- [25] WU X W, 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(6/7): 837–839.
- [26] FATTAKHOVA D, PETRYKIN V, BRUS J, KOSTLÁNOVÁ T, DĚDEČEK J, KRTIL P. Solvothermal synthesis and electrochemical behavior of nanocrystalline cubic Li-Ti-O oxides with cationic disorder [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(23/24): 1877–1885.
- [27] SONG H Y, JIANG H F, LIU T, LIU X Q, MENG G Y. Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($\text{A}=\text{Li}$, Na and K) [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(2): 334–344.
- [28] SIKHWIVHILU L M, SUPRAKAS S R, COVILLE N. Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures [J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(4): 963–973.
- [29] TOMIHA M, MASAKI N, UCHIDA S, SATO T. Hydrothermal synthesis of alkali titanates from nano size titania powder [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(11): 2341–2344.
- [30] LAUMANN A, FEHR K T, WACHSMANN M, HOLZAPFEL 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(33/34): 1525–1529.
- [31] TEREZA K, JIŘÍ D, PETR K. The effect of the inner particle structure on the electronic structure of the nano-crystalline Li-Ti-O spinels [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(5): 1847–1856.
- [32] 邱文顺. 一步水解法合成尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池负极材料的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 56–57.
- QIU Wen-shun. Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion batteries by one-step hydrolysis method [D]. Changsha: Central South University, 2009: 56–57.
- [33] ALSHWAFY R, ALKAYALI W Z, SAWSAN M, ABO-ZEID, ALSHEHRI S M, AL-RESAYES S I, ABD EL-SALAM N M, MAHFOUZ R M. Reaction kinetics and formation mechanism of lithium titanate [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2006, 10(3): 475–484.
- [34] LAUMANN A, JENSEN K M Ø, TYRSTED C, BREMHOLM M, FEHR K T, HOLZAPFEL M, IVERSEN B B. In-situ synchrotron X-ray diffraction study of the formation of cubic Li_2TiO_3 under hydrothermal conditions [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 14: 2221–2226.
- [35] LI Yun-jiao, DEMOPOULOS G P. Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium (IV) chloride solutions by neutralization with MgO [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 90: 26–33.
- [36] CLARK I J, TAKEUCHI T, OHTORI N, SINCLAIR D C. Hydrothermal synthesis and characterization of BaTiO_3 fine powders: Precursors, polymorphes and properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(1): 83–91.
- [37] 董殿权, 郑春辉. 尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粉体的合成[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2007, 28(2): 103–106.
- DONG Dian-quan, ZHENG Chun-hui. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel powders [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2007, 28(2): 103–106.
- [38] JUNG C H. Sintering characterization of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders prepared by the solution combustion synthesis process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 341(2/3): 148–152.

- [39] DONATO A. A critical review of Li_2O ceramic breeder material properties correlations and data [J]. *Fusion Engineering and Design*, 1998, 38(4): 369–392.
- [40] JUNG C H, PARK J Y, KIMA 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(8/14): 1039–1044.
- [41] 王和义, 傅依备. 偏铝酸锂陶瓷小球的制备与性能[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 68–72.
WANG He-yi, FU Yi-bei. Fabrication technique and property of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ spherical ceramics [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 18(6): 68–72.
- [42] TSUCHIYA K, KAWAMURA H, FUCHINOUE K, SAWADA H, WATARUMI K. Fabrication development and preliminary characterization of Li_2TiO_3 pebbles by wet process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258/263(2): 1985–1990.
- [43] LAAN J G, KAWAMURA H, ROUX N, YAMAKI D. Ceramic breeder research and development: Progress and focus [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283/287: 99–109..
- [44] WU X W, WEN Z Y, XU X X, GU Z H, XU X H. Optimization of a wet chemistry method for fabrication of Li_2TiO_3 pebbles [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 373(1/3): 206–211.
- [45] LAAN J G, MUIS R P. Properties of lithium metatitanate pebbles produced by a wet Process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 271/272: 401–404.
- [46] WU X W, WEN Z Y, HAN J D, XU X X, LIN B. Fabrication of Li_2TiO_3 pebbles by water-based sol-gel method [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2008, 83(1): 112–116.
- [47] WU X W, 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(1): 186–191.
- [48] PANNHORST W, GEILER V, RÄKE G. Production process of lithium orthosilicate pebble [C]// *Proceedings the 20th Symposium on Fusion Technology*. Marseille, France, 1998: 1441.

(编辑 陈卫萍)