

Третьак М. О., Рождественська Л. М., Пальчик О. В., Прищепка О.А., Василюк С. В., Беляков В. М.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНИХ ДІОКСИДІВ ТИТАНУ ТА МАНГАНУ ЩОДО ІОНІВ ЛІТІЮ

Синтезовано композиційні іонообмінні матеріали на основі гідратованих оксидів титану та мангану. Методами теплової десорбції азоту та рентгенофазового аналізу досліджено їх структурні властивості. Описані особливості поглинання іонів літію з розчинів різної мінералізації та кислотності, а також вивчено внутрішньодифузійну рухливість сорбованих іонів.

Ключові слова: композиційні матеріали, діоксид титану, діоксид мангану, іонний обмін, селективність, літій.

Вступ

Широке застосування у промисловості сполук літію (в тому числі як літій-іонних джерел струму) призводить до гострої необхідності переробки літєвих відходів, а також вилучення іонів літію з різних джерел. Методи іонного обміну на сьогоднішній день є найбільш ефективними для цілеспрямованого видалення певних іонів із рідких середовищ та концентрування у фазі сорбенту. Літій характеризується найменшим розміром, підвищеною поляризаційною здатністю та схильністю до сольватації. Ці властивості визначають вибірковість процесу сорбції. Іон літію має найбільшу гідратну оболонку, яка перешкоджає сорбції внаслідок зменшення кулонівської взаємодії із зарядженим сорбентом. Серед лужних металів ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$) вибірковість поглинання цього іона промисловими іонітами найменша. Саме тому важливим завданням є отримання високоселективних матеріалів для цільового вилучення іонів літію. Такими селективними іонітами є шпінелі на основі оксиду мангану [6].

Традиційним методом синтезу літій-марганцевих шпінелей є твердофазове спікання сумішей LiCO_3 із Mn_2O_3 [12], або LiOH із Mn_2O_3 [4]. Основним чинником, що стримує широке промислове застосування цих матеріалів, є істотна втрата марганцю в процесі екстрагування іонів літію кислотами і незадовільні механічні характеристики (дрібнодисперсність). Одним із шляхів підвищення стабільності

марганцевих шпінелей є отримання марганецьзаміщених літєвих шпінелей допованням дво- або тривалентними іонами [6]. Іншим методом підвищення стійкості може бути введення селективної складової в матрицю більш стійкого матеріалу, що також характеризується сорбційною ємністю щодо до іонів літію. В якості такої матриці запропоновано використовувати неорганічний іоніт на основі гідратованого діоксиду титану, для якого характерна не тільки висока сорбційна ємність та стійкість в агресивних середовищах, але і можливість отримання його у вигляді гранул [9].

Слід зазначити, що при термообробці ці матеріали набувають іон-ситових властивостей, що зумовлено спрямованим структуруванням внаслідок конденсаційних процесів. Однак повна конденсація полімерних октаєдрів MeO_6 матриці не досягається, тому частина заряду каркасу компенсується протиіонами літію. Іони літію розміщуються в тетраєдричних порожнинах з утворенням шпінельної структури, порожнини якої за розмірами недоступні для інших іонів [15].

Важливим параметром, що визначає ефективність процесу поглинання з водних розчинів, є дифузія іонів у гранулі іоніту. Мета цієї роботи – дослідження сорбційних властивостей і внутрішньодифузійної рухливості іонів літію в синтезованих зразках іонітів на основі діоксидів титану і мангану, отриманих за різних умов синтезу.

Експериментальна частина

Аплікаційний метод є одним зі способів одержання селективних сорбційних матеріалів [16]. За цим методом іони-формування (апліценти) вводять у матрицю сорбенту безпосередньо в процесі синтезу з наступною термообробкою [9]. В результаті формуються порожнини, розмір яких збігається з розмірами іонів-апліцентів, що і зумовлює високу селективність матеріалів стосовно останніх. Синтез композитних титан-манганових сорбентів здійснювали методом спрямованого термічного синтезу продуктів окисно-відновлювальної реакції між розчинами хлориду титану та перманганату калію. Для цього до 1 М розчину хлориду титану додавали перманганат калію до досягнення молярного співвідношення $\text{TiCl}_4:\text{KMnO}_4 = 1:1$ та $1:2$. Отриманий гелевий матеріал обробляли 12% водним розчином аміаку, відмивали дистильованою водою та висушували на повітрі. Для синтезу гелю гідратованого діоксиду титану застосовували 1 М розчин TiCl_4 з лимонною кислотою та подальшим осадженням 10% водним розчином NH_4OH та сушінням на повітрі. Гранульований сорбент переводили в Li-заміщену форму обробкою 1 М розчином LiOH протягом 48 годин при об'ємному співвідношенні сорбенту і розчину 1:100. Потім сорбент відокремлювали від розчину, промивали деіонізованою водою і сушили на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси. Зразки сорбенту в Li-формі піддавали термообробці при температурі 773 К протягом 4 годин. Для визначення вмісту іонів Li^+ зразки промивали 0,5 М розчином HCl і аналізували елюат атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрометра PUE UNICAM SP 9. Вибір температури термообробки зумовлений попередніми дослідженнями, в ході яких було виявлено оптимальні температури, коли досягаються найкращі показники структурно-сорбційних властивостей іонітів на основі гідратованого діоксиду титану, отриманих методом спрямованого термічного синтезу [17].

Для хімічного аналізу наважки отриманих матеріалів розчиняли в концентрованій H_2SO_4 при нагріванні з H_2O_2 . Вміст Li та Mn в розчині визначали атомно-абсорбційним методом, вміст Ti – фотометрично.

Мікрофотографії отримували за допомогою фотокамери Trek DCM510 з кільцевим діодним освітлювачем RL05-48, приєднаним до мікроскопу PZO.

Для рентгенофазного аналізу зразків використовували дифрактометр ДРОН-3М (Cu -

випромінювання, Ni - фільтр) із зовнішніми стандартами сертифікованими SiO_2 (стандарт 2 θ) і Al_2O_3 (стандарт інтенсивності) [1].

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту знімали за допомогою автоматичного газо-адсорбційного аналізатора поверхні й пористості Quantachrome AS1 Win з автоматичними системами проведення експерименту і обробки результатів. Текстульні параметри досліджених зразків визначали, виходячи з отриманих ізотерм: питому площу поверхні - за методом BET, загальний об'єм пор, частку мікропор за їх еквівалентними діаметрами згідно з методом VJH (Barret-Joynet-Halenda) [10].

Для дослідження сорбційної ємності матеріалів наважки сорбентів заливали розчинами LiCl різних концентрацій - від 0,0001 до 0,1 моль/л. Співвідношення сорбент:розчин становило 0,01:50 г/см³, час контактування - 24 години. Вміст літію в рівноважних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом. рН рівноважного розчину визначали за допомогою іоніметра И-160НИ. Слід зауважити, що у всіх випадках рН рівноважних розчинів коливався в межах 4,5-5.

Кінетику сорбції досліджували методами обмеженого об'єму з використанням фракції 0,16-0,25 мм [2]. Співвідношення об'ємів іоніту і розчину дорівнювало 1:400. Після закінчення визначеного періоду контактування іоніту з розчином переривали, десорбували поглинуті йони розчином кислоти та аналізували елюат атомно-абсорбційним методом. Як було встановлено, величина рН рівноважного розчину практично протягом всього періоду коливалась у межах 3,2-3,5.

Визначення ступеня дисоціації функціональних груп залежно від кислотності середовища проводили за методом потенціометричного титрування [8]. Для цього наважки іонітів заливали розчинами 0,2 М LiCl та змінювали рН середовища, додаючи 0,1 М LiOH. Після визначення рН рівноважного розчину зразки промивали послідовно деіонізованою водою та 0,5 М HCl, а також визначали вміст Li^+ в елюаті.

Обговорення результатів

Синтезовані композитні титан-манганові іоніти, на відміну від отриманих твердофазовим спіканням літій-манганових шпінелей (рис. 1,б), являють собою гранули із середнім розміром 0,25-0,5 мм із вираженим металевим блиском (рис. 1,а) та показниками, близькими до гранулометричних показників гідратованого діоксиду титану (рис. 1,в).

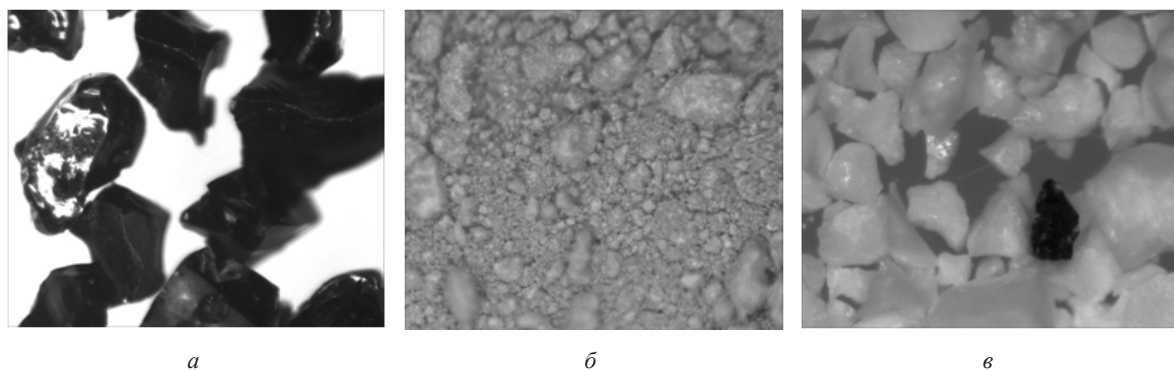


Рис.1. Мікрофотографії іонообмінних матеріалів на основі композиту TiO_2 - MnO_2 (а) літій-манганової шпінелі (б) та діоксиду титану (в)

За результатами хімічного аналізу виявлено, що встановлене при синтезі мольне співвідношення оксидів в отриманих зразках не зберігається. Так, для зразків, синтезованих при еквімолярному співвідношенні Ti/Mn (1:1), мольне співвідношення Ti/Mn в композиті становило 1,75:1 ($\text{Li}_{0,17}\text{Ti}_{0,72}\text{Mn}_{0,41}\text{O}_{2,61}$). При вихідному двократному надлишку титану - мольне співвідношення майже не змінювалося, а при двократному надлишку марганцю підсумкове співвідношення відповідало $\text{Ti}/\text{Mn}=1,14$ ($\text{Li}_{0,75}\text{Ti}_{0,48}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{3,03}$). Зазначимо, що підвищення температури прожарювання не сильно впливало на цей процес. Вочевидь, така поведінка зумовлена максимальною реалізацією хімічного зв'язку в композиті. При цьому збільшення частки марганцю в кінцевому продукті спричиняє погіршення механічних властивостей – на 20% збільшується вміст дрібнодисперсної фракції, а середній розмір гранул становить 0,16-0,25 мм, на відміну від 0,3-0,5 мм для зразків, синтезованих при еквімолярному співвідношенні. Дані рентгенофазового аналізу показали, що у зразків діоксиду титану, прожарених при 773 К, спостерігається формування кристалічної структури - тверді фази містять суміш анатазу та зародки рутиль-

ної форми, проте аморфні фази також наявні (рис. 2,а). Отримані результати не суперечать уявленню, що структура анатазу формується в інтервалі температур 673-773 К, а при температурі 953-1013 К анатаз переходить у форму рутилу [3]. Розраховані з рентгенограм положення рефлексів анатазу (101) відповідають кутам 2θ - 25,2; 47,5; 62,2°, а незначні коливання рутилу (110) - 2θ - 5,37 та 41,29° [7].

Водночас отримані зразки композитних матеріалів TiO_2 - MnO_2 за умов синтезу при 773 К, на відміну від відомих літій-манганових шпінелей, є аморфними із зародками кристалічної структури (рис. 2,б). Таким чином, модифікувальні добавки зсувають початок поліморфних перетворень у високотемпературну область та унеможливають визначення іон-ситових центрів сорбції і розмірів кристалічних блоків. Термічна обробка сприяє зміцненню сорбентів та супроводжується чсадкою і ущільненням оксигідратних матеріалів.

Вивчення структурних характеристик матеріалів показало, що отримані залежності відповідали класичному IV типу кривих, згідно з теорією BET, та мали виражені петлі гістерезису. Такі залежності характерні для мезопористих сорбентів, що підтверджується розрахо-

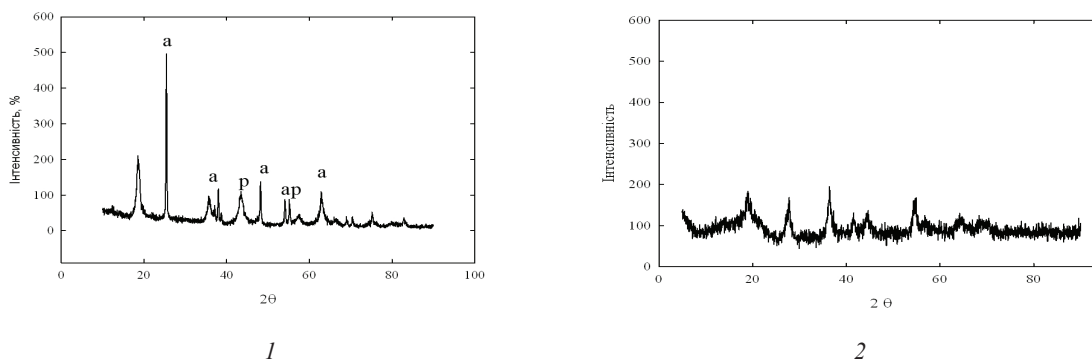


Рис.2. Рентгенограма синтезованих зразків TiO_2 (1) та TiO_2 - MnO_2 (2): а-анатаз, р-рутил.

Таблиця 1. Параметри пористої структури синтезованих іонообмінних матеріалів

Речовина	Питома площа поверхні, м ² /г	Загальний об'єм пор, см ³ /г	Частка мікропор, %	Радіус пор, Å
TiO ₂	95,78	0,125	15,2	40,13
TiO ₂ -MnO ₂	125,91	0,299	20,1	34,11
TiO ₂ -2MnO ₂	197,10	0,347	21,2	32,20

ваним розподілом пор за розмірами. Було визначено, що середній радіус пор для бінарних оксидних систем коливається в межах 3,0-3,4 нм (табл.1).

Встановлено, що при збільшенні частки мангану у композитах спостерігається збільшення питомої поверхні та загального об'єму пор. При цьому значення середнього радіусу пор дещо зменшуються, що може бути пов'язане з поліморфними перетворюваннями в процесі термообробки при різному вихідному вмісті літію. Так, для сорбентів з більшим вмістом мангану вміст літію в матриці іоніту значно більший, і при відмиванні формується більша кількість порожнин, які можуть бути центрами селективної сорбції іонів літію. Частка мікропор при цьому збільшується.

Як відомо, структурно-сорбційні властивості іонітів визначають швидкість іонного обміну. На підставі отриманих залежностей сорбційної ємності від часу поглинання були розраховані ефективні коефіцієнти дифузії:

$$D_{Li} = 0,03 \frac{d^2}{4t_{0,5}}$$

де $t_{0,5}$ - час напівобміну (с), d - діаметр часток іоніту (м).

На рис. 3 наведені залежності ефективного коефіцієнта дифузії (D_{Li}) та вмісту іонів Li⁺ в іоніті при $t = \infty (A)$ від вмісту мангану в зразках композитних сорбентів.

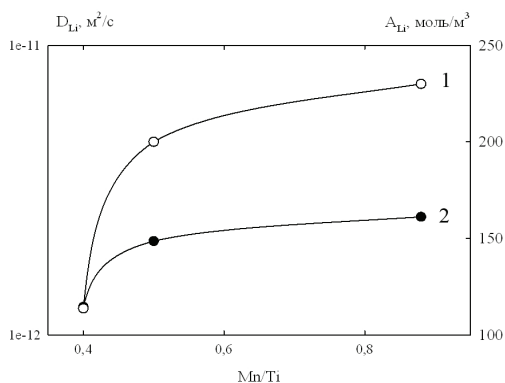


Рис. 3. Залежності ефективного коефіцієнта дифузії (D_{Li}) (2) та вмісту іонів Li⁺ в іоніті при $t = \infty (A)$ (1) від вмісту мангану в зразках композитних сорбентів

Як відомо, кінетика обміну Li⁺ залежить від дифузії іона всередину гранули сорбенту. Наявність великої кількості транспортних мезопор визначає високі кінетичні властивості зразків, а значна поглинальна здатність може бути зумовлена структурними особливостями. Однак обмінні протони можуть бути локалізовані не тільки на внутрішній поверхні, що утворена неконденсованими ОН-групами аморфних форм, але і в тетраедричних порожнинах, сформованих зародками кристалічних фаз. Тому для композиту TiO₂ - 2MnO₂, який характеризується меншим розміром зерна та більшим значенням обмінної ємності, показники внутрішньодифузійної кінетики вищі, а розраховані значення коефіцієнтів дифузії співвідносяться зі значеннями для комерційних синтетичних смол типу КУ-2 [11].

Для оцінки селективних властивостей сорбентів були проведені дослідження поглинальної здатності в широкому інтервалі концентрацій. Одержані ізотерми іонного обміну характеризують залежність сорбційної ємності від вихідної концентрації розчину адсорбату (рис. 4).

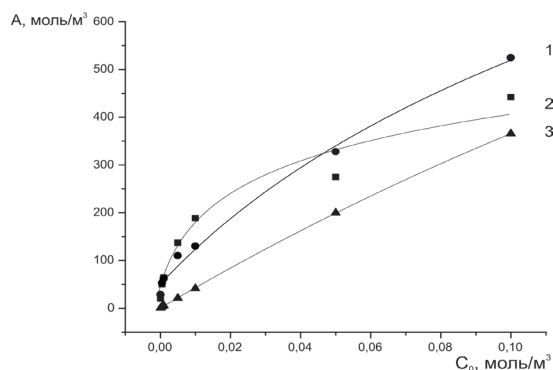


Рис. 4. Ізотерми сорбції іонів літію для зразків 1 - TiO₂ - 2MnO₂; 2 - TiO₂ - MnO₂; 3 - TiO₂

На підставі отриманих ізотерм поглинання іонів літію були розраховані коефіцієнти розподілу ($K_d = A/C_p$, де A - вміст іонів у фазі сорбенту (моль/м³), C_p - вміст іонів в рівноважному розчині (моль/м³)) при поглинанні з розчинів 0,001 - 0,1 моль/л, які є числовим описом вибіркової сорбції. Цей показник особливо важливий у випадку, коли концентрація сорбо-

ваного іону невисока (табл. 2) [2]:

Для кількісного опису рівноваги сорбції в області Генрі було застосовано модель ізотерми Ленгмюра, яку можна описати рівнянням [14]:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m k C} + \frac{1}{A_m},$$

де C – рівноважна концентрація, мг/л; A_m – гранична ємність моношару, ммоль/г; A – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г; k – параметр Ленгмюра, що співвідноситься з енергією адсорбції, л/мг.

Ізотерми Ленгмюра були охарактеризовані за допомогою безрозмірного фактора розділення R :

$$R = \frac{1}{1 + k C_0},$$

де k – параметр Ленгмюра, л/мг; C_0 – початкова концентрація адсорбату в розчині, мг/л [14].

Значення параметрів для всіх досліджуваних матеріалів коливається в межах від 0 до 1 і, таким чином, характеризують процес сорбції як задовільний (табл. 2). Слід зазначити, що при порівняльному дослідженні процесу поглинання синтезованими композитами іонів на-

трію, які конкурують з йонами літію в умовах реальних розчинів, були отримані малі показники сорбції натрію, величини яких коливались у межах похибки методу аналізу.

Відомо, що іонний обмін на іонітах типу MnO_2 відбувається за рахунок OH^- груп, які розподілені в об'ємі речовини: $(\text{MnO}_x)_2\text{OH} + \text{Li}^+ = (\text{MnO}_x)_2\text{OLi} + \text{H}^+$. Оксигідратні сорбенти типу TiO_2 є слабкокислотними катіонітами, тобто їхня катіонообмінна ємність зростає при підвищенні кислотності середовища згідно з: $\text{TiO}_m(\text{OH})_{p-1}\text{O} \cdot \text{H}^+ + \text{Li}^+ \leftrightarrow \text{TiO}_m(\text{OH})_{p-1}\text{OLi} + \text{H}^+$. Таким чином, для композитних матеріалів TiO_2 - MnO_2 можна припустити аналогічний механізм іонного обміну. Залежність сорбційної ємності від рН розчину наведено на рис. 5.

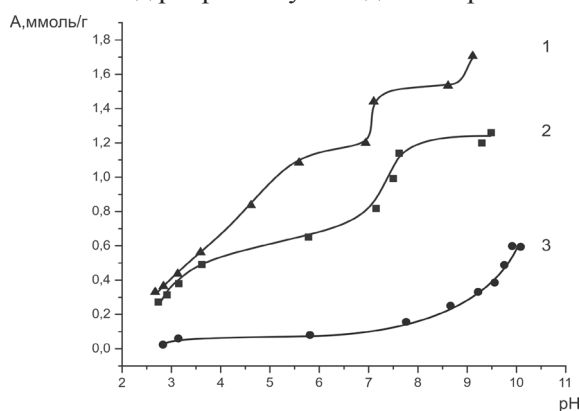


Рис. 5. Залежність сорбційної ємності матеріалів від рН розчину. 1 - TiO_2 - 2MnO_2 ; 2 - TiO_2 - MnO_2 ; 3 - TiO_2

Таблиця 2. Числові показники поглинальної здатності іонітів щодо іонів літію

Сорбент		TiO_2	$\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$	$\text{TiO}_2 - 2\text{MnO}_2$
Повна A_{L_i} , моль/м ³		365	524	442
K_d	0,001	211,5	294,1	7,1
	0,1	4,4	5,2	3,6
A_m , моль/м ³		80,45	69,20	47,96
k		22	1020	588
Коефіцієнт кореляції		0,999	0,998	0,999
R		$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$
рК ₁		3,54	3,45	4,39
рК ₂		-	6,59	6,47
$K_{Li/Na}$	рН 4	1,88	12,50	19,25
	рН 6	1,31	9,15	10,67
	рН 8	1,37	6,22	6,39

Як бачимо, залежність $A - f(\text{pH})$ має вигляд, характерний для слабокислотних полі-функціональних іонітів. Оскільки структура зразків є аморфною, функціональні групи характеризуються кількома значеннями рК, тому можна говорити лише про ефективні значення цих величин, які вираховували таким чином: кожен ступінь кривої екстраполювали на нескінченність, визначали повний вміст кожної з груп в одиниці об'єму іоніту, розраховували ступінь нейтралізації цих груп, α , та із залежності $\text{pH} - \log(\alpha/1-\alpha)$ визначали рК згідно з рівнянням Гендерсона – Гассельбаха: [2, 13]

$$pk = \text{pH} - m \cdot \log \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

де рН – значення рівноважного рН, що відповідає обраному для розрахунку значенню ємності (α), m – тангенс кута нахилу прямої, що відображає залежність $\log(\alpha/1-\alpha)$ від рН. З отриманих результатів (табл. 2) можна зробити висновок, що композитні матеріали $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ мають два типи сорбційних центрів, на відміну від діоксиду титану. Можна передбачити, що рК₁ стосується титанової складової, в той час як рК₂ характеризує марганцеву складову. Таким чином, в інтервалі використання сорбентів (рН \approx 8-9) всі сорбційні центри братимуть участь в йонному обміні.

Аналогічним чином було проведено дослідження залежності сорбції від рН розчину для іона натрію. На підставі отриманих результатів були розраховані відносні коефіцієнти селективності:

$$K_{Na}^{Li} = \frac{\bar{A}_{Li} \cdot A_{Na}}{A_{Li} \cdot \bar{A}_{Na}},$$

де \bar{A}_{Li} і \bar{A}_{Na} - вміст іонів літію та натрію у фазі іоніта, моль/г; A_{Li} і A_{Na} - вміст іонів літію та натрію у рівноважному розчині, моль/л.

Показано, що селективність композитних матеріалів щодо іонів літію на порядок вища порівняно з діоксидом титану і зростає в кислому середовищі (табл. 2). Така поведінка може бути пояснена тим, що сорбція іонів натрію зумовлена дисоціацією іонообмінних груп

при підвищенні рН середовища, а поглинання іонів літію відбувається також за рахунок локалізації в октаедричних пустотах, які є недоступними для іонів натрію.

Кислотність розчину значно впливає на ємність поглинання іонів літію титан-мангановими сорбентами, оскільки іонний обмін між Li^+ і H^+ є еквівалентним і при реалізації високих показників обміну відбувається значне вивільнення протонів. Так, навіть у розчинах початкових концентрацій рН зменшується до значень 3,2-3,5, що перешкоджає позитивному перебігу іонообмінної реакції між Li^+ і H^+ . Отже, сорбційна ємність не може реалізуватися до максимального значення поглинання. У роботі [5] встановлено, що поглинання іонів літію літій-мангановими шпінелями може реалізуватися або при рН близько 12, або при застосуванні буферного розчину. В синтезованих титан-манганових композитах достатні значення селективності та ємності реалізуються навіть при рН 8-10. Причому, найкращими сорбційними властивостями характеризуються іоніти з меншим розміром зерна та більшою площею питомої поверхні, у яких спостерігається вищий вміст протонів.

Висновки

Синтезовано сорбційні матеріали на основі гідратованих діоксидів титану та мангану та вивчено їхні властивості. Виявлено, що додавання діоксиду мангану до чистого діоксиду титану зсуває початок поліморфних перетворень у бік більших температур, внаслідок чого синтезовані композитні матеріали мають аморфну структуру з кристалічними зародками. Збільшення вмісту високоселективної складової діоксиду мангану в складі композитного іоніту покращує структурно-сорбційні характеристики. Високі показники кінетики поглинання йонів літію визначаються наявністю великої кількості мезопор та центрів селективної сорбції. Розраховані коефіцієнти дифузії співвідносяться зі значеннями таких для середньозшитих синтетичних смол, а високі значення коефіцієнтів селективності щодо літію відносно натрію підтверджують наявність центрів вибіркової сорбції та зберігаються в широкому діапазоні рН.

Список літератури

1. Certificate of Analysis: Standard Reference Material. Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction// Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. – P. 1-4.
2. Helfferich F. Ion Exchange / F. Helfferich. – New York, USA.: Dover, 1995. – 836 p.
3. Howard C.J. Structural and thermal parameters for rutile and anatase / C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson // Acta Crystallographica. – 1991. – Vol. 47. – P. 462-468.
4. Kitajou A. Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO₂ type adsorbent II-Enhancement of lithium ion

- selectivity of the adsorbent / A. Kitajou, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka // *Ara Separatoria Acta* 2. – 2003. – P. 97-106.
5. Lu Wang. Study on Li⁺ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique / Wang Lu, Meng Chang Gong, Ma Wei // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2009. – Vol. 334. – Is. 1-3. – P. 34–39.
 6. Vol'khin V. Nonstoichiometric compounds based on manganese (III, IV) oxides with the birnessite structure / V. Vol'khin, O. Pogodina, G. Leont'eva // *Russian journal of general chemistry*. – 2002. – Vol. 72. – No. 2. – P. 173-177.
 7. Xie H. Thermal analysis of nanosized TiO₂ prepared by hydrololysis / Xie H. et al. // *Thermochimica acta*. – 2002. – Vol. 381. – P. 45–48.
 8. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 207 с.
 9. Беляков В.Н. Функциональные неорганические ионообменные материалы на основе фосфатов и оксидов титана и циркония: Дис. на здобуття наук. ступеня докт. хим. наук. – К. – 1991.
 10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость, 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
 11. Дзязько Ю.С. Особенности кинетики сорбции ионов Ni (II) ионообменными смолами / Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, Л.М. Рождественская // *Укр. хим. журн.* – 2003. – Т. 69. – № 7 – С. 8-12
 12. Леонтьева Г. В. Синтез литий-марганцевых шпинелей для неорганических ионообменных материалов / Г.В. Леонтьева // *Журнал неорганической химии*. – 1988. – Т. 33. – Вып. 9. – С. 2196-2199.
 13. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол. – Г.: Мир, 1985. – Т.1. – 262 с.
 14. Пальтиель Л. Р. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. пособие. / Л. Р. Пальтиель, Г.С. Зенин, Н.Ф. Вольнец. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 68 с.
 15. Сухарев Ю.И. Синтез и применение оксигидратных сорбентов / Ю.И. Сухарев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.
 16. Третьак М.А. Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как селективные иониты для извлечения ионов лития / М.А. Третьак, Л.М. Рождественская, В.Н. Беляков // *Укр. хим. журн.* – 2013. – Т. 79. – №3. – в печати.
 17. Ходяшев Н.Б. Ионообменные свойства и структурные характеристики наноразмерной литийсодержащей фазы катионитов на основе диоксида титана / Н.Б. Ходяшев // *Химия и химическая технология*. – 2007. – Том 50. – Вып. 12. – С. 112-115.

M. Tretyak, L. Rozhdestvenska, O. Palchik, O. Pryshchepa, S. Vasiluk, V. Belyakov

SORPTION PROPERTIES OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON HYDRATED TITANIUM AND MANGANESE DIOXIDES FOR LITHIUM IONS UPTAKE

Ion-exchange materials based on titanium dioxide-manganese dioxide composite were synthesized. Structure properties of obtained materials were studied by N₂ thermal desorption and x-ray phase analysis. Lithium ions uptake from solutions of different concentration and its dependence on pH of the initial solution were described. Kinetic parameters for sorbed ions were determined.

Key words: composites, titanium dioxide, manganese dioxide, lithium.

Матеріал надійшов 07.03.2013