

УДК 544.726.3 + 546.34 + 546.824-31 + 546.714-31

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНИХ ДІОКСИДІВ ТИТАНУ ТА МАНГАНУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ ЛІТІЮ

М. Чабан, Л. Рождественська, О. Пальчик, С. Василюк, В. Беляков

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України,
пр. Паладіна, 32/34 03680 Київ, Україна,
e-mail: mary.chaban@gmail.com*

Методом напрямленого термічного синтезу отримано нові йонообмінні матеріали на основі подвійних оксидів титану та мангану ($\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$). За допомогою рентгенофазового та диференціального термічного аналізу з'ясовано, що структурні характеристики йонітів значно залежать від температури термічного модифікування, та визначено їхню кореляцію із сорбційними властивостями йонітів. Синтезовані матеріали є селективними щодо літію за наявності значного сольового фону, а їхні сорбційні та кінетичні властивості співвідносяться зі структурними особливостями.

Ключові слова: діоксид титану, діоксид мангану, йонний обмін, літій.

Йонообмінні методи з використанням селективних сорбційних матеріалів є найбільш ефективними для вилучення йонів літію з рідких середовищ – морської води, геотермальних вод, розсолів, які вважають перспективними джерелами літійсмісної сировини. Наприклад, неорганічні йоніти на основі гідратованого діоксиду титану [1, 2] є стійкими в агресивних середовищах, механічно стабільними та селективними щодо йонів літію. Висока обмінна ємність цих оксигідратних сорбентів визначена вмістом та кислотністю кінцевих ОН-груп, а специфічна селективність – структурними чинниками, які можна формувати в ході напрямленого термічного синтезу. Для цього зразки вихідного сорбенту насичують заданим катіоном та піддають термообробці, у ході якої катіон оточують негативно заряджені елементи матриці, і йоніт набуває кристалічної структури, параметри якої відповідають розмірам катіона [3]. Збільшення специфічної селективності до йонів літію можна досягти введенням у склад йоніту високоселективної складової. Оскільки сучасні наукові дослідження [4, 5] в галузі літій-селективних сорбентів зосереджені на синтезі та вивченні властивостей різних модифікацій діоксиду мангану, зокрема шпінелей типу LiMn_2O_4 , то як таку високоселективну складову для йонітів на основі TiO_2 використано діоксид мангану.

Експериментальна частина. Композитні титан-манганові сорбенти синтезували методом напрямленого термічного синтезу продуктів окисно-відновної реакції між розчинами хлориду титану та перманганату калію. Для цього до 1М TiCl_4 додавали перманганат калію до досягнення молярного співвідношення 1:1. Отриманий гелевий матеріал обробляли 12% водним розчином аміаку, відмивали дистильованою водою та висушували на повітрі. Для синтезу гелю гідратованого TiO_2 застосовували 1М TiCl_4 з лимонною кислотою, який осаджували 10% NH_4OH .

Гранульовані сорбенти переводили в Li-заміщену форму обробкою 1M LiOH протягом 48 год за об'ємного співвідношення сорбенту і розчину 1:100. Зразки сорбенту в Li-формі піддавали термообробці.

Ступінь дисоціації функціональних груп залежно від кислотності середовища визначали за методом потенціометричного титрування, вміст літію в розчинах – атомно-абсорбційним методом. Кінетику сорбції досліджували методом обмеженого об'єму з використанням фракції 0,16–0,25 мм. Рентгенографічні дослідження зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз композитів виконували в діапазоні 20–800 °C за швидкості нагрівання 5 °C /хв (“Derivatograph Q-1500 D”).

Результати та обговорення. Згідно з даними ТГ-ДТА, зміни маси зразків відбуваються в широкому температурному інтервалі 180–500 °C (рис. 1). На кривих фіксують один-два чіткі ендотермічні ефекти та декілька екзотермічних ефектів у діапазоні високих температур. Першому етапу термогравіметричних змін (100–250 °C) відповідає ендотермічний ефект, за якого відбувається видалення слабкозв'язаної гідратної води й основна втрата маси. Наявність другого ендотермічного піка, що відповідає конденсації чи видаленню ОН-груп, простежується лише для літійзаміщеного оксиду титану та вихідного композитного бінарного оксидного матеріалу без іона-формувача. Такі зміни, зазвичай, супроводжуються конденсацією та руйнуванням зв'язків з утворенням місткових: $\text{=Me-OH} + \text{HO-Me} \rightarrow \text{[=Me-O-Me=]}_n + \text{H}_2\text{O}$ [3]. Найбільша втрата маси зафіксована на першому етапі для вихідного зразка $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (14 %). У діапазоні температур 300–500 °C відбувається накладання та перекриття термічних ефектів через видалення води з різних структурних позицій.

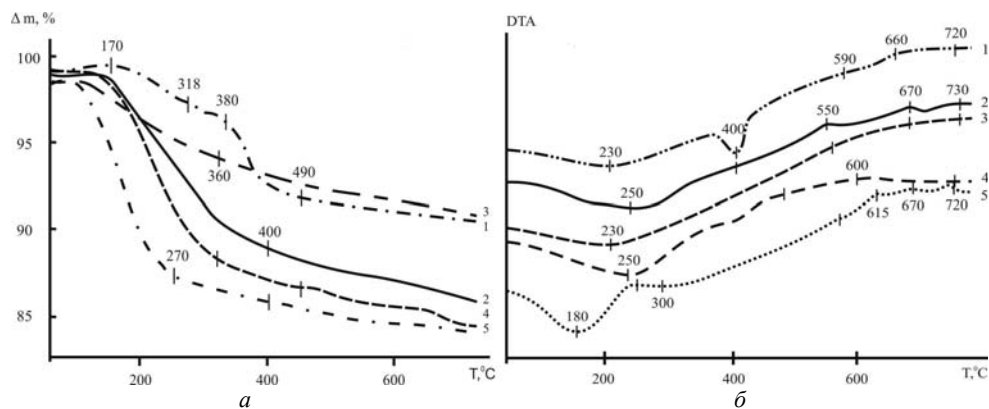


Рис. 1. ТГ (а) и ДТА (б) криві для зразків $\text{TiO}_2\text{-Li}$ (1), $\text{TiO}_2\text{-2MnO}_2\text{-Li}$ (2), $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2\text{-Li}$ (3), $\text{MnO}(\text{OLi})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5).

У діапазоні зростання екзотермічного ефекту (250–650 °C) втрата маси незначна, а в інтервалі високих температур простежено декілька невеликих екзотермічних піків, які відповідають кристалізації аморфної фази та поліморфним перетворенням. Фазові перетворення у структуру шпінелі, очевидно, відбуваються за температури понад 550 °C. Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу. На рис. 2 показано дифрактограми зразків TiO_2 (а) та $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (б), отриманих за умов зазначених температур фазових перетворень.

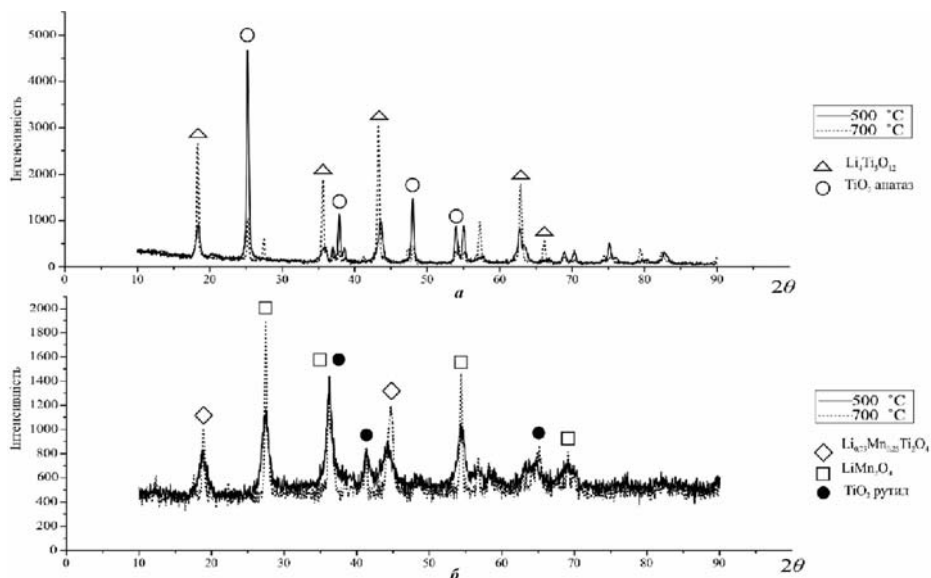


Рис. 2. Рентгенограма літій-заміщених зразків TiO_2 (а) та $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (б), отриманих при 500 та 700 °С

У температурному інтервалі 100–400 °С досліджувані зразки є рентгеноаморфними. З літературних джерел відомо, що для діоксиду титану за умов 400–500 °С формується структура анатазу, яка переходить у рутильну форму за температури понад 700 °С [6]. Одночасно зі зневодненням зразків відбувається кристалізація зразків та формування літєвмісної фази. За структурою ця фаза відповідає кубічній системі, просторова група $Fd\bar{3}m$. Дані рентгенофазового аналізу для літєнасичених зразків діоксиду титану засвідчили, що формування кристалічної структури відбувається за температури понад 500 °С – тверді фази містять суміш анатазу, титанатів літію Li_2TiO_3 та $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та зародки рутильної форми. З підвищенням температури прожарювання до 700 °С частка анатазу зменшується, у цьому разі посилюються рефлекси титанату літію $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2θ – 18,35, 35,6, 43,3, 57,25, 62,9). Кристалічна структура йонітів на основі діоксиду титану залежить від умов термічного синтезу: в інтервалі високих температур (700 °С) відбувається формування фази, близької за складом до $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, з високим вмістом літію [7], а в інтервалі нижчого температурного режиму матеріал є сумішшю кристалічних структур титанатів літію, анатазу та рутилу. З підвищенням температури синтезу параметр кристалічної ґратки a змінювався від 8,33 (для 500 °С) до 8,36 Å (700 °С), що відповідає формуванню кубічної шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

З дифрактограм літійзаміщених зразків подвійних діоксидів титану та мангану видно, що йоніти, отримані при 500 °С, мають змішану структуру титанатів та манганатів літію і, на відміну від відомих літій-манганових шпінелей, містять аморфні фази, а також продукти термічного перетворення вихідних сполук. Наявність модифікуючої добавки діоксиду мангану в складі діоксиду титану призводить до зсуву поліморфних перетворень в інтервал високих температур.

У разі загальної оцінки для зразка, прожареного при 500 °С, відбувається формування фази, близької до $\text{Li}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (20 – 36,25, 54,3, 65,15), а також фаз $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та LiMn_2O_4 , які частково перекриваються. З підвищенням температури прожарювання до 700 °С найбільші рефлексі відповідають рутилу та $\text{Li}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Криві потенціометричного титрування досліджуваних зразків (ємність поглинання йонів Li^+ та Na^+ від рН) мають ступінчастий вигляд, що свідчить про наявність декількох центрів сорбції різної кислотності (табл. 1). Наявність діоксиду мангану в $\text{TiO}_2\text{--MnO}_2$ призводить до зміщення рК в нейтральну ділянку порівняно з TiO_2 [8]. Проте чітко простежується залежність від підвищення температури прожарювання – усі значення зсуваються в лужну ділянку. Для зразків, прожарених при 700 °С, зафіксовано тільки один тип центрів сорбції, що може свідчити про появу “необмінного” Li^+ та зниження йонообмінної ємності матеріалів щодо йонів літію в разі підвищення температури синтезу.

Таблиця 1

Значення рК для синтезованих матеріалів $\text{TiO}_2\text{--MnO}_2$

| T, °C | 500 °C | 600 °C | 700 °C |
|-----------------|--------|--------|--------|
| pK ₁ | 3,45 | 4,47 | 11,6 |
| pK ₂ | 6,59 | 7,40 | – |

Вибірковість поглинання йонів літію досліджували під час поглинання з розчину хлоридів літію та натрію в аміачному буфері, а також з розчину хлоридів літію та натрію з додаванням гідроксиду літію для отримання лужного рН. В усіх розчинах молярна концентрація натрію в 25 разів перевищувала концентрацію літію. З розрахованих коефіцієнтів селективності $K_{\text{Li/Na}}$ та коефіцієнтів розподілу Kd_{Li} (табл. 2) бачимо, що коефіцієнти розподілу літію для сорбційних матеріалів, які містять манган, вищі, ніж для діоксиду титану, а також бінарні матеріали, загалом є більш селективними щодо літію. Крім того, зафіксовано зниження значень Kd_{Li} у випадку переходу до вищих температур синтезу, що пояснюють структурними перебудовами в матеріалі при 700 °С. Що стосується залежності показників селективності від рН розчину адсорбату, то зазначимо, що для бінарних матеріалів чіткої кореляції не простежено. Проте є різниця в показниках селективності в разі сорбції з буферних та не буферних розчинів, що пояснюють конкуренцією між іонами натрію та амонію, унаслідок чого сорбція натрію знижується, а $K_{\text{Li/Na}}$, відповідно, зростають.

Таблиця 2

Коефіцієнти селективності $K_{\text{Li/Na}}$ та коефіцієнти розподілу Kd_{Li} , отримані в разі поглинання з розчинів 0,2 М LiCl та 0,5 М NaCl

| Йоніт | T, °C | Kd_{Li} | | | | $K_{\text{Li/Na}}$ | | | |
|------------------------------------|-------|------------------|------|-------|-------|--------------------|-------|------|-------|
| | | pH8 | pH10 | pH12 | pH10* | pH8 | pH10 | pH12 | pH10* |
| TiO ₂ | 500 | 11,5 | 25,2 | 34,4 | 64,9 | 2,8 | 4,2 | 9,0 | 58,4 |
| | 600 | 72,7 | 96,9 | 74,9 | 105,9 | 23,7 | 25,3 | 30,2 | 516,4 |
| | 700 | 13,8 | 6,8 | 8,9 | 11,1 | 112,2 | 211,6 | 84,2 | 4,8 |
| TiO ₂ –MnO ₂ | 500 | 216,1 | 85,2 | 94,1 | 124,2 | 40,0 | 123,5 | 128 | 123 |
| | 600 | 180,9 | 61,4 | 126,8 | 98,1 | 684,5 | 147,7 | 224 | 3,5 |
| | 700 | 136,4 | 60,0 | 68,1 | 86,1 | 990,3 | 146,3 | 225 | 4,2 |

pH 10* – не буферний розчин.

У ході дослідження кінетики сорбції із розчинів 0,1М LiCl (рН 7) виявлено, що підвищення температури обробки на кожні 100 °С спричиняє зниження коефіцієнтів дифузії на порядок (500 °С – $1,49 \cdot 10^{-12}$ м²/с, 600 °С – $3,96 \cdot 10^{-13}$ м²/с, 500 °С – $5,82 \cdot 10^{-14}$ м²/с). Проте розраховані коефіцієнти дифузії для йонітів, синтезованих при 500–600 °С співвідносяться зі значеннями хімічних коефіцієнтів дифузії в сполуках літію LiM_yMn_{2-y}O₄ зі структурою шпінелі [9].

Отже, підвищення температури термічного модифікування призводить до агрегації первинних глобул, видалення води, що супроводжується реакціями конденсації. У цьому разі аморфні форми трансформуються в кристалічні зі структурою літєвих шпінелей, у яких апліковані йони літію є доступними для обміну Li⁺ → H⁺. Тому оптимальними є умови термічного аплікування при 500–600 °С, за яких досягається найліпше співвідношення селективних і кінетичних показників йонного обміну.

1. *Shuwangetal L.* Study on ionic sieve of titanium oxide and lithium recovery from brines// Ion Exchange and Adsorption. 1992. Vol. 3 P. 114–119.
2. *Третяк М.А., Рождественская Л.М., Беляков В.Н.* Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как селективные иониты для извлечения ионов лития// Укр. хим. журн. 2013. Т. 79. № 3 С. 15–20.
3. *Сухарев Ю.И.* Синтез и применение оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
4. *Shi X.* et al. Synthesis and properties of Li_{1,6}Mn_{1,6}O₄ and its adsorption application// Hydrometallurgy 2011. Vol. 110. P. 99–106.
5. *Kitajou A.* et al. Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO₂ type adsorbent// Ars separation Acta 2. 2003. P. 97–106.
6. *Хазин Л.Г.* Двоокись титана. Л. 1970.
7. *Ходяшев Н.Б.* Ионообменные свойства и структурные характеристики наноразмерной литийсодержащей фазы катионитов на основе диоксида титана // Изв. вузов. Химия и хим. технология 2007. Т.50. Вып.12. С. 112–115.
8. *Wagemaker M.* et al. Proton positions in spinel H_{0,9}Li_{0,1}[Li_{0,33}Ti_{1,67}]O₄, an ion-exchanged spinel Li₁[Li_{0,33}Ti_{1,67}]O₄ // Physica B: Condensed Matter 2004. Vol. 350. Is. 1–3. P. 995–998.
9. *Чуриков А.В., Сычев В.О.* Определение коэффициента диффузии лития в шпинелях LiM_yMn_{2-y}O₄ методом гальваностатического прерывистого титрования // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 1. С. 120–126.

FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON HYDRATED TITANIUM AND MANGANESE DIOXIDES FOR LITHIUM IONS RECOVERY

M. Chaban, L. Rozhdestvenska, O. Palchik, S. Vasilyuk, V. Belyakov

*V.I. Vernadskiy Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine
Acad. Palladina Ave., 32/34, 03680, Kiev Ukraine,
e-mail: mary.chaban@gmail.com*

Ocean water, natural solutions of different salinity and cathode materials waste can be considered to be the new lithium raw materials sources. In this context the most effective way of lithium recovery is the use of ion exchange technology with selective inorganic ion-exchangers. There are researches of MnO_2 -based ion-exchange materials with high lithium selectivity and sorption capacity, but with low technological efficiency and shattering during sorption-desorption cycles.

This article describes the composite titanium-manganese ion-exchange material, which was obtained by introducing manganese dioxide into titanium dioxide gel. Selectivity was reached using direct thermal synthesis, when saturated with lithium ions materials were calcined at different temperatures. Selectivity of obtained materials is provided by presence of on lithium containing crystalline phase which allows only lithium ions and protons inclusion, other cations can exchange on surface and structural defects only.

X-ray analysis and differential-thermal analysis have shown that the samples obtained in the temperature range 400–500 °C are amorphous with crystal grains and can be identified as mixed lithium manganates and titanates. At 600–700 °C spinel type crystal structure is formed. Rise of heat treatment temperature to 500–600 °C during synthesis leads to increasing of ion exchange capacity and selectivity to the lithium ions.

The correlation between structural and sorption characteristics was determined. Obtained materials are selective to the lithium ions sorption from solutions with high concentrations of other cations. Selectivity and kinetic properties of the new ion exchangers depend on structural parameters.

Calcination temperature of 500–600 °C is considered to be an optimal condition for TiO_2 - MnO_2 ion-exchanger synthesis.

Key words: titanium dioxide, manganese dioxide, ion exchange, lithium.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВАНИИ ГИДРАТИРОВАННЫХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ

М. Чабан, Л. Рождественская, А. Пальчик, С. Василюк, В. Беляков

*Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина, 32/34, 03680 Киев, Украина,
e-mail: mary.chaban@gmail.com*

Методом направленного термического синтеза получено новые ионообменные материалы на основании двойных оксидов титана и марганца (TiO_2 - MnO_2). С помощью рентгенофазного и дифференциального термического анализа показано, что структурные характеристики ионитов в значительной мере зависят от температуры термического модифицирования, а также установлено корреляцию их с сорбционными и селективными свойствами ионитов.

Ключевые слова: диоксид титана, диоксид марганца, ионный обмен, литий.

Стаття надійшла до редколегії 27.05.2013

Прийнята до друку 19.12.2013