

**М.А. Чабан, Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик,
В.Н. Беляков**

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА ПРИ СОРБЦИИ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев
mary.chaban@gmail.com

Получены новые композиционные материалы состава TiO_2 - MnO_2 , насыщенные ионами лития и обработанные при 500 и 600°C. Используя методы низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной и рентгеновской спектроскопии, изучены их структурные свойства. Показано, что данные иониты проявляют значительную селективность при сорбции ионов лития по отношению к другим катионам.

Ключевые слова: диоксид титана, диоксид марганца, ионообменная селективность, литий.

Введение. Интерес к новым источникам литиевого сырья неуклонно растет в связи с широким распространением литиевых источников тока, а также применением этого материала в других областях. Залежи минеральных ресурсов уже не удовлетворяют растущие потребности рынка, поэтому становятся востребованными технологии извлечения ионов лития из жидких сред – морской воды, геотермальных вод и рассолов [1]. Как основа этих технологий наиболее перспективными представляются ионообменные методы извлечения с использованием селективных неорганических ионообменников. Известно [2], что неорганические ионообменники имеют ряд существенных преимуществ перед органическими ионитами – они устойчивы к действию повышенных температур, ионизирующего излучения, а также загрязнению органическими веществами, к тому же синтез таких материалов достаточно прост.

Модифицирование некоторых неорганических ионитов для придания им селективности к ионам лития может быть осуществлено

© М.А. Чабан, Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков, 2016

методом направленного термического синтеза (аплицирования). Для этого иониты насыщают заданным катионом и подвергают термообработке, в ходе которой катион окружается отрицательно заряженными элементами матрицы, а ионит приобретает кристаллическую структуру, в которую включается вводимый при синтезе ион. Как правило, направленный термический синтез приводит к появлению каналов малых размеров сечений в шпинельной оксидной структуре, в которой ионы лития локализуются в тетраэдрических пустотах, доступных только для них [3]. Показано, что в результате такой термообработки неорганические оксидные матрицы приобретают ион-ситовые свойства в результате направленного структурирования за счет конденсационных процессов. Однако полная конденсация полимерных элементов матрицы не достигается, вследствие чего часть заряда образующегося каркаса компенсируется противоионами лития в тетраэдрических пустотах шпинельной структуры, полости которой по размерам недоступны для других ионов. Удаление ионов лития из таких материалов замещением протонами приводит к возникновению у неорганического ионита селективности к вводимому при синтезе иону.

В настоящей работе исследована избирательность к ионам лития композиционных оксидных неорганических материалов. Для этого на стадии синтеза в диоксид титана вводили диоксид марганца (высоко-селективный компонент), насыщали ионами лития, после чего подвергали направленной термической обработке. Как было показано, увеличение соотношения Li/Mn в образующемся сорбционном материале приводит к более высоким значениям емкости. Следует отметить, что в случае использования в качестве исходного материала только диоксида марганца, при его кислотной обработке, ионы Mn^{3+} в образующемся $LiMn_2O_4$ способны диспропорционировать до Mn^{4+} и Mn^{2+} ($Mn^{3+} \rightarrow SMn^{4+} + SMn^{2+}$) [4]. Ионы Mn^{4+} остаются в решетке шпинели, а Mn^{2+} вымываются в раствор, что приводит к постепенному разрушению структуры шпинели. Однако при использовании бинарного материала влияние этих процессов значительно снижается.

Методика эксперимента. Синтез композитных титан-марганцевых сорбентов осуществляли методом направленного термического синтеза продуктов окислительно-восстановительной реакции между хлоридом титана и перманганатом калия в водном растворе. Для этого к 1 М раствору хлорида титана постепенно добавляли твердый перманганат калия до достижения молярного соотношения $TiCl_4 : KMnO_4 = 1:1$.

Как известно, при гидролизе TiCl_4 образуется избыток ионов Cl^- , которые могут восстанавливать Mn(VII) до Mn(II) в кислой среде. Образующиеся ионы Mn(II) в присутствии хлорид-иона вступают в реакцию с Mn(VII) с образованием диоксида марганца. В результате образуется гель, состоящий из гидратированных оксидов Ti(IV) и Mn(IV) . Контроль скорости этой реакции определяется малой растворимостью KMnO_4 в воде при добавлении его в раствор TiCl_4 , что обеспечивает замедление нейтрализации избыточной кислотности и образованию смешанного оксида в виде геля.

Этот процесс сопровождается интенсивным выделением хлора на начальных этапах синтеза и заканчивается образованием прочного темно-коричневого геля. Гель разламывали на куски, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов MnO_4^{4-} и Mn^{2+} и сушили на воздухе. Полученный неорганический материал имел вид прочных черных гранул неправильной формы с металлическим блеском на изломе.

Затем гранулированный сорбент в течение 48 ч обрабатывали 1 М раствором LiOH при объемном соотношении сорбент : раствор 1:100, а затем отмывали водой от избытка гидроксида, сушили на воздухе, подвергали термообработке при различных температурах (в интервале 300 – 700°C), отмывали от ионов лития 1 М раствором HNO_3 и высушивали на воздухе.

Сорбционные свойства полученных материалов изучали в статических условиях при постоянной температуре. Для этого использовали водные растворы хлоридов лития и натрия с концентрацией от 0,0001 до 0,1 моль/дм³. Исследования селективности материалов проводили в 0,1 М растворах различных хлоридов (LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2). Такая же методика была применена для исследования сорбционных свойств ионитов в морской воде из черноморских прибрежных вод Крымского полуострова. Регенерацию сорбента проводили с помощью 1 М HNO_3 .

Для всех экспериментов соотношение сорбент : раствор составляло 1:500 г/см³, а продолжительность контакта – 24 ч. Содержание катионов металлов в равновесных растворах и растворах десорбции определяли атомно-абсорбционным и пламенно-фотометрическим методами.

Количество поглощенных из равновесного раствора ионов (A) рассчитывали в виде

$$A = (C_0 - C_p)V/m,$$

где C_0 – концентрация ионов в исходном растворе, ммоль/дм³; C_p – то же в равновесном растворе, мг-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; m – навеска сорбента, г.

Исследование образцов с помощью инфракрасной спектроскопии проводили в диапазоне 4000 – 600 см⁻¹ на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота образцов записывали с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора поверхности и пористости Autosorb-iQ, снабженного автоматическими системами проведения эксперимента и обработки данных. Структурные параметры исследованных образцов рассчитывали из полученных изотерм: удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) – по методу БЭТ, а распределение объема сорбционных пор (V_s) – по их эквивалентным диаметрам (согласно методу ВЖН (Barret-Joyner-Halenda) ветви десорбции азота).

Результаты и их обсуждение. Проведенные ранее исследования [5] показали, что оптимальная температура обработки композиционных Ti-Mn гидратированных оксидов находится в интервале 500 – 600°C. Материалы, полученные в этом диапазоне, являются наиболее оптимальными по соотношению селективности и сорбционной емкости. Поэтому для дальнейшего изучения выбраны два материала с эквимольным соотношением оксидов TiO₂ и MnO₂, обработанные при 500 и 600°C.

Структура поверхности образцов была оценена с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (рис. 1). Приведенные кривые сорбции – десорбции с характерными петлями гистерезиса свидетельствуют о мезопористой структуре материалов. При повышении температуры обработки за счет спекания уменьшается количество микропор на фоне увеличения доли транспортных пор. С возрастанием температуры прокаливания от 500 до 600°C площадь поверхности материала снижается с 226 до 177 м²/г.

Основные полосы в ИК-спектре образцов TiO₂-MnO₂, апплицированных ионами лития, практически идентичны (рис. 2), за исключением того, что повышение температуры прокаливания ослабляет интенсивность полос колебаний гидроксильных групп в интервале 3800 – 3000 см⁻¹.

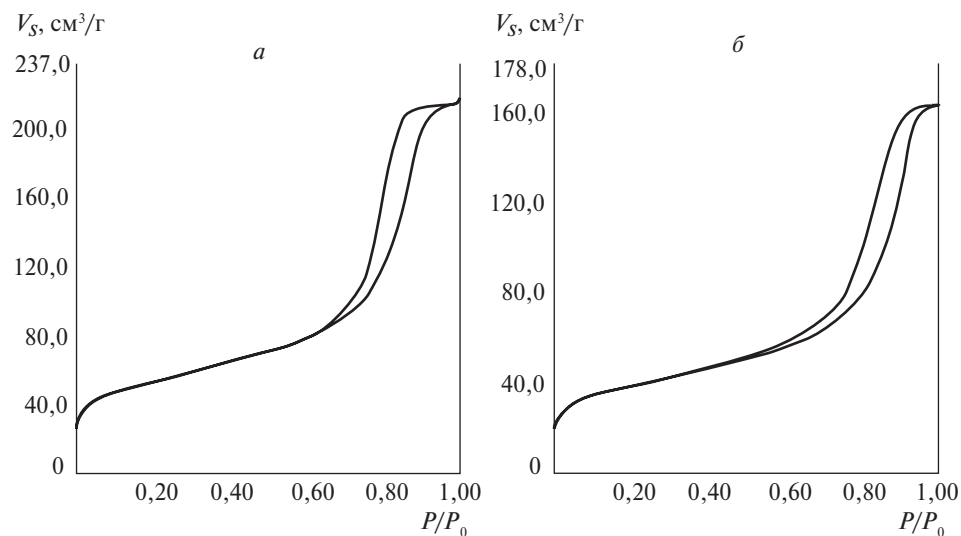


Рис. 1. Процесс сорбции – десорбции азота образцами $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, полученными при температуре апплицирования 500 (а) и 600°C (б).

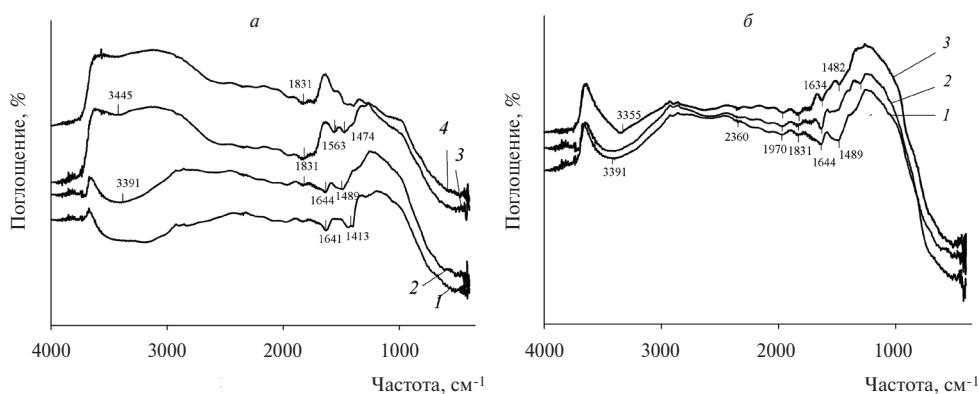


Рис. 2. ИК-спектры образцов: а – $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, апплицированных при 20 (1), 500 (2), 700 (3) и 1000°C (4); б – то же при 500°C, апплицированных ионами лития (1), без насыщения ионами лития (2), после обмена ионов лития на водород 0,5 М HCl (3).

Отсутствие полос поглощения Ti-O(H) при 1440 – 1489 cm^{-1} для образца композитного материала, синтезированного при 500°C без насыщения ионами лития, может быть следствием конденсации OH -групп в процессах термического модифицирования, тогда как наличие этих полос в спектрах образцов, прошедших термообработку в виде литийзамещенных материалов, может быть связано с сохране-

нием протонов ОН-групп при формировании селективных центров сорбции (см. рис 2, кривые 2, 3).

Как известно [6], полосы поглощения, соответствующие связям Me–O для титана и марганца, лежат в длинноволновой области ИК-спектра. Так, полосы поглощения 420; 460; 550 и 650 см^{-1} соответствуют связи $\nu(\text{Ti}-\text{O})$ в рутиле [7]. А основные характеристические полосы колебаний связи Mn–O известных литиймарганцевых шпинелей наблюдаются в диапазоне 225–1100 см^{-1} . Таким образом, слабые полосы в диапазоне до 400 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связи Mn–O (225 см^{-1} $\nu(\text{Mn}-\text{O})$, 262; 355 см^{-1} $\nu(\text{O}-\text{Mn}-\text{O})$) и носят смешанный характер из-за колебания связей O–Mn–O и мод LiO_4 -групп. Полосы при 445; 522 и 548 см^{-1} являются характерными для колебаний связи Mn–O оксидов марганца туннельного типа [8]. Отсутствие четких полос, характерных для связей $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}$ (720 см^{-1}) и $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}$ (1100 см^{-1}), может указывать на незначительное содержание Mn^{III} в составе титан-марганцевых ионитов. Основные полосы колебаний связи $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}$ MnO_6 -групп могут прослеживаться при 520 и 625 см^{-1} . Однако слабые интенсивности этих рефлексов дают основание предположить их смешанный характер, связанный со значительным вкладом колебаний $\nu(\text{TiO})$ октаэдра TiO_6 .

Из полученных данных можно заключить, что при повышении температуры обработки возрастает количество транспортных мезопор и образуется структура шпинели с узкими каналами, в которых размещаются ионы лития. Эти данные подтверждаются рентгенофазовым анализом (рис. 3). Материалы, обработанные при 500°C, содержат титанаты и манганаты лития, а также аморфные фазы и продукты термического превращения исходных соединений. При повышении температуры появляются рефлекс рутила и $\text{Li}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Для характеристики сорбционных свойств материалов была исследована сорбция из растворов хлорида лития разной концентрации. Полученные кривые (рис. 4) характеризуются резким ростом емкости ионитов в области невысоких концентраций с дальнейшим ее увеличением для концентрированных растворов. Как следует из рис. 4, при температуре обработки 500°C наблюдаются более высокие показатели емкости.

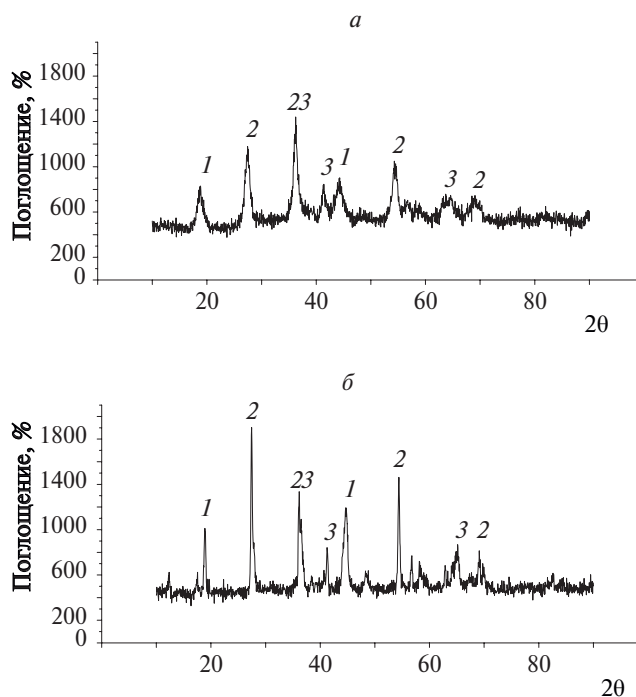


Рис. 3. Рентгенограммы литийзамещенных образцов TiO_2-MnO_2 , полученных при 500 (а) и 600°C (б). 1 – $Li_{0,75}Mn_{0,25}Ti_2O_4$, 2 – $LiMn_2O_4$, 3 – TiO_2 рутил.

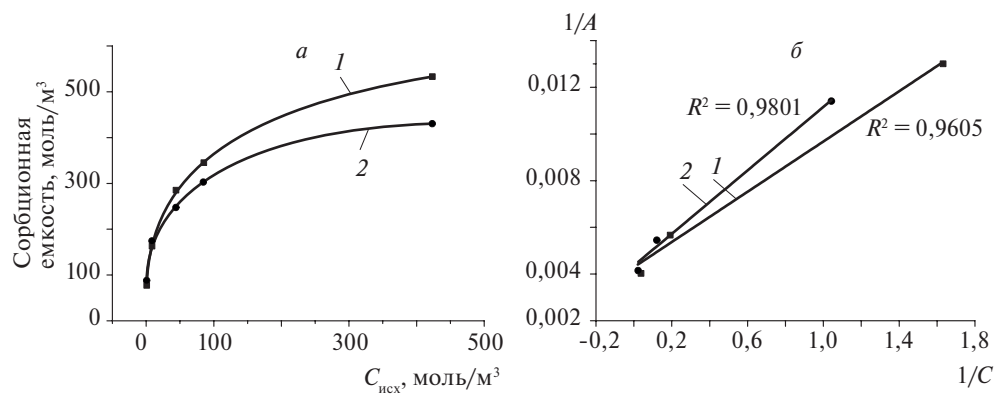


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов лития из растворов $LiCl$ материалами TiO_2-MnO_2 (а); аппроксимация изотермы Ленгмюра (б) для области малых концентраций при сорбции на образцах, синтезированных при 500 (1), 600°C (2).

Установлено, что в области низких концентраций изотермы сорбции лития на исследуемых образцах описываются уравнением Ленгмюра (см. рис. 4, б)

$$\frac{C_p}{C} = \frac{1}{C_{\max} k} + \frac{C_p}{A_{\max}}$$

где C_{\max} – концентрация ионов в ионите при полном заполнении всех активных центров поверхности; k – константа, пропорциональная энергии взаимодействия сорбированных ионов с поверхностью ионита.

Поскольку ионы натрия являются наиболее близкими по свойствам к литию, то, изучив сорбцию катионов натрия в идентичных условиях, можно было сравнить значения C_{\max} и k для разных катионов (табл. 1) и оценить селективные свойства материала. Из констант k , характеризующих взаимодействие сорбционного материала с катионом, рассчитаны коэффициенты селективности ионита по отношению к ионам лития на фоне ионов натрия – $K_{Li/Na}$.

Селективность синтезированных материалов по отношению к ионам лития была оценена после сорбции из индивидуальных растворов хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов на ионите состава Ti/Mn, обработанном при 500°C (рис. 5). Полученные данные свидетельствуют, что показатели сорбционной емкости по катионам лития более чем в два раза превышают емкость по другим катионам.

Таблица 1. Ионообменные характеристики синтезированных материалов

Ионит	C_{\max} , ммоль/г		k		$K_{Li/Na}$
	Li ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Na ⁺	
Ti/Mn 500	0,56	0,38	0,021	0,01	2,12
Ti/Mn 600	0,45	0,38	0,026	0,005	4,94

Также в нашей работе исследованы сорбционные свойства ионитов при поглощении ряда катионов из морской воды (табл. 2). Для этого были выбраны следующие катионы (в скобках указано их содержание в исходной морской воде), мг/дм³: Li (0,098), Na (5800), K (210), Ca (235,2), Mg (688).

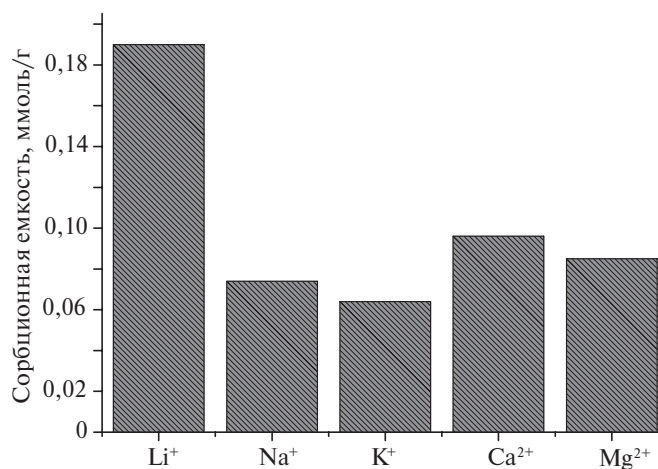


Рис. 5. Сорбционная емкость ионита TiO_2-MnO_2 , апплицированного при $500^\circ C$ в процессе поглощения из индивидуальных $0,1 M$ растворов хлоридов металлов.

Таблица 2. Сорбционные свойства ионитов при поглощении некоторых катионов из морской воды (Черное море)

Ионит	Сорбционная емкость, ммоль/г					Коэффициент распределения				
	Li	Na	K	Ca	Mg	Li	Na	K	Ca	Mg
Ti/Mn 500	0,01	0,22	0,03	0,15	0,07	813,33	0,86	4,76	27,77	2,64
Ti/Mn 600	0,03	0,13	0,03	0,07	0,04	5983,87	0,43	4,76	12,85	3,58

Анализируя полученные сведения, можно видеть, что рассчитанные распределения катионов в системе ионит – морская вода соответствуют ожиданиям – коэффициенты распределения для ионов лития превосходят таковые для остальных катионов не менее чем на один порядок. Коэффициенты селективности в этом случае рассчитать невозможно, так как морская вода содержит более двух конкурирующих катионов.

Выводы. Полученные данные показывают, что иониты на основе TiO_2-MnO_2 , синтезированные методом термического апплицирования при 500 и $600^\circ C$, проявляют высокую селективность при поглощении

ионов лития на фоне других катионов. Данный метод синтеза позволяет получать мезопористые материалы, которые характеризуются высокими коэффициентами распределения лития как при индивидуальной сорбции, так и при сорбции из морской воды. Сорбция ионов лития и натрия данными образцами в области низких концентраций описывается изотермой Ленгмюра, что позволяет вычислить константы, описывающие энергию взаимодействия ионита и катиона, и оценить селективность материалов по этому параметру. Избирательный характер сорбции синтезированных ионитов подтверждает образование шпинельной структуры с полостями, доступными только для ионов лития.

Резюме. Отримано нові композиційні матеріали складу $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, апліковані йонами літію при 500 і 600°C. З використанням методів низькотемпературної десорбції азоту, інфрачервоної та рентгенівської спектроскопії вивчені їх структурні властивості. Показано, що дані іоніти проявляють значну селективність при сорбції йонів літію по відношенню до інших катіонів.

M.A. Chaban, L.M. Rozhdestvenskaya, A.V. Palchik, V.N. Belyakov

SELECTIVITY OF NOVEL INORGANIC IONITES BASED ON TITANIUM AND MANGANESE OXIDES FOR LITHIUM IONS SORPTION FROM AQUEOUS MEDIA

Novel composite materials of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ were obtained by application with lithium ions at temperature of 500 and 600°C. Structural properties of synthesized materials were studied using low-temperature nitrogen desorption method, infrared spectroscopy and X-ray spectroscopy. It is shown that prepared ionites demonstrate sizable selectivity to lithium ions comparing to other cations.

Список использованной литературы

- [1] *Nishihama S., Onishi K., Yoshizuka K* // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2011. – **29**. – P. 421 – 431.
- [2] *James C. Hunter* // J. Solid State Chem. – 1981. – **39**, N 2. – P. 142 – 147.
- [3] *Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K.* // Chem. Mater. – 2000. – **12**, N10. – P. 3151 – 3157.

- [4] *Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem. – 1999. – 9, N 2. – P. 319 – 333.*
- [5] *Рождественська Л. М., Чабан М. О., Пальчик О.В., Бєляков В. М. // Учен. записки ТНУ, Сер. "Биология, химия". – 2013. – 26, № 4. – С. 372 – 376.*
- [6] *Smith A.L. //The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Ed. – Kirkwood: The Coblenz Society, 1982. – P. 1 – 24.*
- [7] *Gray D. E. American Institute of Physics Handbook. – [3rd ed.]. – New York: McGraw Hill, 1972. – P. 2200.*
- [8] *Kanga L., Zhang M., Liu Z., Ooi K. // Spectrochim. Acta. – 2007. – 67. – P. 864 – 869.*

Поступила в редакцию 30.09.2014 г.