

Научная статья
УДК 543.54; 544.72.
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ И Li_2TiO_3 В МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛАХ АДсорбЦИИ-ДЕсорбЦИИ

Андрей Иванович Иванец¹, Екатерина Сергеевна Бичева²

^{1,2}Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

¹andreiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X2>

²biolog.ketri@yandex.by, <https://orcid.org/0009-0002-4724-3598>

Аннотация

С использованием твердофазного метода получены допированные ионами металлов (Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+}) оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . Установлены оптимальные условия десорбции ионов Li^+ и проведена оценка эффективности допированных ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции. Показано, что в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития оксиды, допированные ионами Fe^{3+} , имеют адсорбционную емкость 59,8–45,0 и 50,2–42,2 мг/г, допированные ионами Zr^{4+} — 64,1–47,9 и 50,0–38,4 мг/г, допированные ионами Mg^{2+} — 31,7–22,0 и 65,2–51,7 мг/г соответственно.

Ключевые слова:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 оксиды, допирование ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} , изовалентное и гетеровалентное замещение, регенерация, сорбционная емкость, фазовый состав, сорбенты ионов Li^+

Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 гг. по заданию 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Финансирование:

задание 2.1.02. ГПНИ «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Для цитирования:

Иванец А. И., Бичева Е. С. Влияние допирования ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} на адсорбционные свойства оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 37–41. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005.

Original article

EFFECT OF DOPING WITH Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} IONS ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF OXIDES $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AND Li_2TiO_3 IN MULTIPLE ADSORPTION-DESORPTION CYCLES

Andrei I. Ivanets¹, Ekaterina S. Bicheva²

^{1,2}Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

¹andreiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X2>

²biolog.ketri@yandex.by, <https://orcid.org/0009-0002-4724-3598>

Abstract

Using the solid phase method, the oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 obtained doped with metal ions (Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+}). Optimum conditions for the desorption of Li^+ ions have been established and the effectiveness of Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} oxides doped with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 has been evaluated in multiple adsorption-desorption cycles. It is shown that in multiple cycles of adsorption-desorption of lithium ions, oxides doped with Fe^{3+} ions have adsorption capacity 59.8–45.0 and 50.2–42.2 mg/g, doped with Zr^{4+} ions 64.1–47.9 and 50.0–38.4 mg/g, doped with Mg^{2+} ions—31.7–22.0 and 65.2–51.7 mg/g, respectively.

Keywords:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 oxides, doping with Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} ions, isovalent and heterovalent substitution, regeneration, sorption capacity, phase composition, Li^+ ion sorbents

Acknowledgements:

This work was supported by the republican budget of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” for 2021–2025 under task 2.1.02 “Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment”.

Financing:

Task of SSRP 2.1.02 “Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment”.

For citation:

Ivanets A. I., Bicheva E. S. Effect of doping with Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} ions on the adsorption properties of oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 in multiple adsorption-desorption cycles // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 37–41. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005.

Введение

Допирование ионами металлов является важной стратегией в области разработки новых материалов для энергетических и электронных приложений. В частности, внедрение ионов в структуру оксидов, таких как Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, позволяет изменять их электропроводность, стабильность и другие ключевые свойства [1]. Li_2TiO_3 — титанат-лития с потенциалом использования в термоядерных реакторах и ячейках литий-ионных аккумуляторов, а $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ — известный анодный материал с высокой стабильностью и долговечностью. Допирование этими ионами способствует улучшению их характеристик за счет изменения электронной структуры, повышения электропроводности, стабилизации кристаллической решетки и повышения адсорбционной емкости [2; 3]. Адсорбенты на основе лития-титана, такие как $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , характеризуются простотой синтеза, высокой степенью извлечения ионов Li^+ , хорошей селективностью (на фоне конкурирующих ионов металлов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также экологической чистотой. Однако нерешенной остается проблема потери емкости в многократных циклах адсорбции-десорбции лития. Исследование процессов допирования ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является актуальной задачей для повышения эффективности их применения в современных процессах адсорбции [4; 5].

Цель настоящей работы — установление влияния допирования ионами металлов (Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+}) на адсорбционные свойства оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ .

Материалы и методы

Карбонат лития (Li_2CO_3), диоксид титана (анатаз TiO_2), оксид железа (Fe_2O_3), диоксид циркония (ZrO_2), оксид магния (MgO), соляная кислота (HCl), гидроксид лития (LiOH) квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» («5 океанов», Беларусь) использовали для получения образцов адсорбентов на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , перевода в Н-форму и проведения сорбционного эксперимента. При приготовлении всех водных растворов использовали деионизированную воду (удельное электрическое сопротивление 18,2 МОм·см).

Образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 получали твердофазным методом синтеза. Далее прессовали в таблетки и прокаливали в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) в воздушной среде при температуре 700 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) в течение 5 ч.

Сорбционные свойства полученных образцов изучали в статических условиях при $V/m = 250 \text{ см}^3/\text{г}$ с использованием модельного раствора лития ($C(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ г/л}$, $\text{pH} = 12,0$).

Исходную ($C_0(\text{Li})$, мг/л) и равновесные ($C_{\text{eq}}(\text{Li})$, мг/л) концентрации ионов Li^+ определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре SpectrAA 220 FS (Varian, Австралия).

Сорбционную емкость (q , мг/г) рассчитывали по уравнению:

$$q = (C_0 - C_{\text{eq}})V/m,$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрация ионов Li^+ , мг/л; V — объем модельного раствора, л; m — масса навески адсорбента, г.

Результаты и обсуждение

Для установления эффективности адсорбентов в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ проведен эксперимент по кислотной регенерации и определению адсорбционной емкости исходных образцов оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , а также образцов $\text{Li}_{1,33-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1,67-2x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) и $\text{Li}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,05$), допированных ионом Fe^{3+} (рис. 1).

Показано, что образец $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ сохраняет способность к адсорбции ионов Li^+ в течение пяти циклов кислотной регенерации, однако потери емкости составляют до 48,2 мг/г, начиная от первого цикла (86,7 мг/г) и заканчивая пятым циклом (38,5 мг/г). Схожие закономерности прослеживаются у исходного образца Li_2TiO_3 , где потеря адсорбционной емкости составляет до 54,3 мг/г. Обращая внимание на pH растворов после кислотной регенерации, можно предположить, что кинетика диффузии протекает достаточно медленно, так как значение pH значительно возрастает от первого цикла (pH 8,1–8,0) к пятому циклу (pH 10,9–11,2).

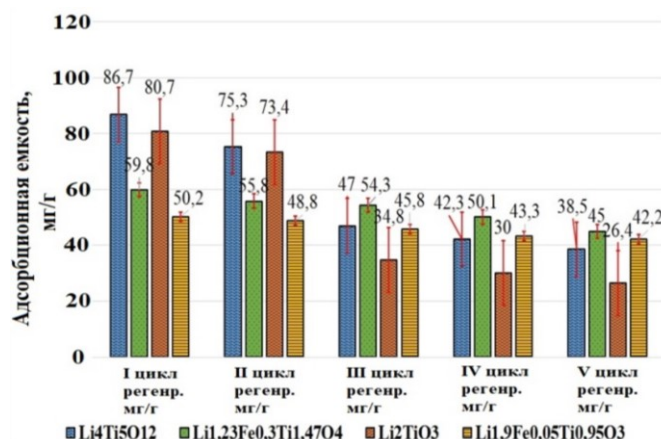


Рис. 1. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $\text{Li}_{1,33-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1,67-2x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) и $\text{Li}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,05$), допированных ионами Fe^{3+}

В первом цикле адсорбционного эксперимента для образца $\text{Li}_{1,33-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1,67-2x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) адсорбционная емкость составила 59,8 мг/г, во втором цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 55,8 мг/г и незначительно (до 7,5 %) снижалось до четвертого цикла (50,1 мг/г). В пятом цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 45,0 мг/г, что свидетельствует о возможности дальнейшего использования адсорбента в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ .

Для образца $\text{Li}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,05$) также сохраняются высокие значения адсорбционной емкости как в первом цикле кислотной регенерации (50,2 мг/г), так и в пятом цикле регенерации (42,4 мг/г). При этом общая потеря емкости в течение 5 циклов кислотной регенерации не превышает ~6 %. Для обоих образцов pH раствора после адсорбции ионов Li^+ сохраняется в пределах 8,0–8,2 в первом цикле и 9,3–9,4 в пятом цикле регенерации.

Адсорбционная емкость полученных образцов, допированных ионами Zr^{4+} оксидов состава $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, составляет 64,1 мг/г для образца $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) и q 50,0 мг/г для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) соответственно. Введение ионов Zr^{4+} в образцы $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ расширяет межплоскостное расстояние (рис. 2).

Для установления эффективности адсорбентов в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) проведен эксперимент по кислотной регенерации и определению адсорбционной емкости в пяти циклах. Так, образец $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) в первом и втором циклах имеет близкие значения — 64,1 и 62,9 мг/г. После 3–5 циклов адсорбции наблюдается потеря емкости в пределах 4–6 мг/г в каждом последующем цикле и значение адсорбционной емкости снижается до 57,6–47,9 мг/г. Для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) в первом цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 50,0 мг/г. При этом существенное снижение потери емкости до 44,1 мг/г наблюдается уже во втором цикле. В последующих 3–5 циклах снижение адсорбционной емкости незначительное и находится в диапазоне 43,5–38,4 мг/г. Для обоих образцов pH раствора после адсорбции ионов Li^+ сохраняется в пределах 8,0–8,3 в первом цикле и 9,0–9,3 в пятом цикле регенерации.

Степень выщелачивания Ti^{4+} и Zr^{4+} находится в низких пределах, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, процентное содержание для образца $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{1,57}\text{O}_4$ (0,23–1,12 % Ti^{4+} ; 0,12–1,51 % Zr^{4+}), для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$ (0,17–1,7 % Ti^{4+} ; 0,49–1,74 % Zr^{4+}) соответственно. Ионы Zr^{4+} обладают большим радиусом и высокой степенью окисления, что способствует укреплению кристаллической решетки Li_2TiO_3 . Это делает структуру менее подвижной и более устойчивой к деградации при циклическом захвате и высвобождении литиевых ионов.

Адсорбционная емкость полученных образцов, допированных ионами Mg^{2+} оксидов состава $\text{Li}_{1,33}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, составляет 31,7 мг/г для образца $\text{Li}_{1,33}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25$), и q 65,2 мг/г для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) соответственно (рис. 3).

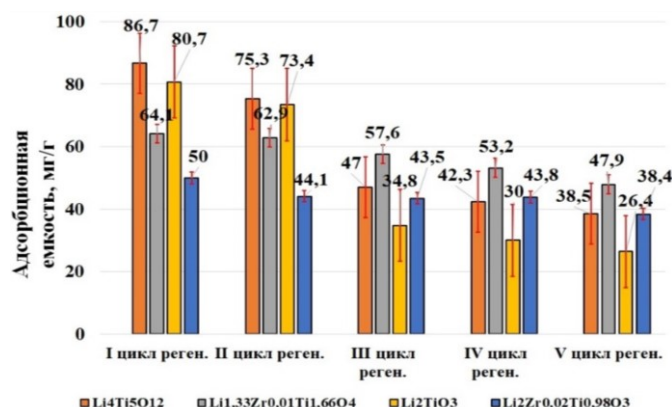


Рис. 2. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$), допированных ионами Zr^{4+}

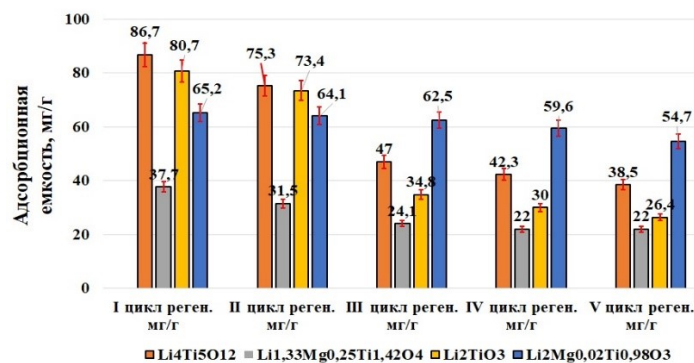


Рис. 3. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $\text{Li}_{1,33}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25$) и $\text{Li}_2\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$), допированных ионами Mg^{2+}

С целью установления эффективности участия в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития был проведен эксперимент по кислотной регенерации (см. рис. 3). Показано, что образец $\text{Li}_{1,33}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25$) в первом цикле кислотной регенерации имел значение адсорбционной емкости 31,7 мг/г. К третьему циклу — 24,1 мг/г, а к пятому — 22,0 мг/г. Стоит отметить, что значение адсорбционной емкости на четвертом и пятом циклах не изменялось, оставаясь на одном уровне.

Полученные данные, вероятно, связаны с механизмом вставки ионов: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ — это «анодный» материал с «загруженной» структурой, способной к интеркаляции ионов Li^+ без существенных изменений в кристаллической решетке. В случае Mg^{2+} из-за его большего заряда (+2) и меньшей подвижности вставка ионизированных молекул в структуру затруднена. Это ограничивает возможность увеличения емкости за счет дополнительной интеркаляции.

Показано, что образец $\text{Li}_2\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) в первом цикле кислотной регенерации имел значение адсорбционной емкости 65,2 мг/г. К третьему циклу — 62,5,1 мг/г, а к пятому — 54,7 мг/г. При этом в первых трех циклах наблюдалось плавное снижение емкости (65,2–64,1–62,5 мг/г). Однако к пятому циклу потери емкости составили до 7 мг/г. Общие значения потери емкости не превышают ~15 %. Ионы Mg^{2+} могут взаимодействовать с поверхностью и внутренней структурой Li_2TiO_3 , вызывая изменение его кристаллической решетки или создавая дополнительные активные центры для адсорбции. Это увеличивает площадь активных участков, доступных для захвата ионов Li^+ .

Установлено, что для образца $\text{Li}_{1,33}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25$) степень выщелачивания металлов в 5 циклах от 0,06 до 0,68 % для Ti^{4+} и от 0,34 до 0,47 % для Mg^{2+} . Для образца $\text{Li}_2\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,02$) после 5 циклов кислотной регенерации степень выщелачивания постепенно возрастает и составляет

от 0,11 до 0,75 % для Ti^{4+} и от 0,34 до 0,47 % для Mg^{2+} . Ионы Mg^{2+} склонны образовывать более устойчивые координационные комплексы с кислородом, что дополнительно усложняет его выщелачивание из структуры после допирования.

Выводы

С использованием твердофазного метода получены допированные ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . Показано, что в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития оксиды, допированные ионами Fe^{3+} , имеют адсорбционную емкость 59,8–45,0 и 50,2–42,2 мг/г, допированные ионами Zr^{4+} — 64,1–47,9 и 50,0–38,4 мг/г, допированные ионами Mg^{2+} — 31,7–22,0 и 65,2–51,7 мг/г соответственно. Полученные оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , допированные ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} , по сорбционной емкости находятся на уровне мировых аналогов при извлечении ионов Li^+ из природных и техногенных рассолов.

Список источников

1. Nyarangi C., Nunna R.-T., Abu-Zahra N., Baig N. Optimizing the synthesis process for Lithium-Ion sieve adsorbents: Effect of calcination temperature and heating rate on reaction efficiency and performance // *Mat. & Desg.* 2023. V. 235. ID 112417.
2. Wu Q., Ding Zh., Wang C., Chen Z., Sui K., Liu Y., Qi P. Hollow laminar $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers with polycrystalline property facilitate super-high and ultrafast extraction of lithium ions // *Chem. Eng. Jourl.* 2024. V. 498. ID 155531.
3. Mandal D., Jadeja M. C., Ghuge N. S., Sen D., Mazumder S. Effect of excess lithium on sintering behaviour of lithium-titanate pebbles: Modifications of microstructure and pore morphology // *Fus. Eng. and Desg.* 2016. V. 112. P. 520–526.
4. Chen Q., Chen Zh., Li H., Ni B.-J. Advanced lithium ion-sieves for sustainable lithium recovery from brines // *Sust. Horiz.* 2024. V. 9. ID 100093.
5. Wang H., Ouyang K., Yu Z., Ma J., Guo H., Shi Y., Qi J., Shi J., Yang M., Gong Y., Chen R., Liu W., Hai W., Wang H., Lu T. Fabrication and conductivity of zirconium doped Li_2TiO_3 tritium breeder // *Jour. of Nucl. Mat.* 2024. V. 589. ID 154838.

References

1. Nyarangi C., Nunna R.-T., Abu-Zahra N., Baig N. Optimizing the synthesis process for Lithium-Ion sieve adsorbents: Effect of calcination temperature and heating rate on reaction efficiency and performance. *Mat. & Desg.*, 2023, vol. 235, article ID 112417.
2. Wu Q., Ding Zh., Wang C., Chen Z., Sui K., Liu Y., Qi P. Hollow laminar $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers with polycrystalline property facilitate super-high and ultrafast extraction of lithium ions. *Chem. Eng. Jourl.*, 2024, vol. 498, article ID 155531.
3. Mandal D., Jadeja M. C., Ghuge N. S., Sen D., Mazumder S. Effect of excess lithium on sintering behaviour of lithium-titanate pebbles: Modifications of microstructure and pore morphology. *Fus. Eng. and Desg.*, 2016, vol. 112, pp. 520–526.
4. Chen Q., Chen Zh., Li H., Ni B.-J. Advanced lithium ion-sieves for sustainable lithium recovery from brines. *Sust. Horiz.*, 2024, vol. 9, article ID 100093.
5. Wang H., Ouyang K., Yu Z., Ma J., Guo H., Shi Y., Qi J., Shi J., Yang M., Gong Y., Chen R., Liu W., Hai W., Wang H., Lu T. Fabrication and conductivity of zirconium doped Li_2TiO_3 tritium breeder. *Jour. of Nucl. Mat.*, 2024, vol. 589, article ID 154838.

Информация об авторах

А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;

Е. С. Бичева — научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding member NAS Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

E. S. Bicheva — Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 04.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 04.08.2025.