

Научная статья
УДК 543.54; 544.72
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Na^+ НА СТРУКТУРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСИДОВ $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Андрей Иванович Иванец¹, Дарья Витальевна Разумовская²

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

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

²d.pecheoncka2013@yandex.by, <https://orcid.org/0009-0007-8799-822X>

Аннотация

В данной работе изучены образцы состава $\text{Na}_x\text{Li}_{(1,33-x)}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ $0 \leq x < 0,2$. Методом РФА установлено, что допирование ионами Na^+ в диапазоне ($x = 0,0\text{--}0,2$) не приводит к разрушению кристаллической структуры, но стоит отметить появление примесной фазы $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ для образца $x = 0,2$. Выявлено уменьшение параметра a от $8,20$ ($x = 0,0$) до $8,06$ ($x = 0,1$) Å, затем увеличение до $8,19$ ($x = 0,2$) Å, размер кристаллитов значительно не уменьшается от $36,5$ ($x = 0,0$) до $26,5$ ($x = 0,2$) нм. Показано, что устойчивость Na-допированных образцов в диапазоне $x = 0,01\text{--}0,2$ сохраняется в течение двух циклов адсорбции-десорбции ионов Li^+ . Наибольшую устойчивость показал образец $\text{Na}_{0,06}\text{Li}_{1,27}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ в течение четырех циклов. Установлено, что Na-допированные образцы характеризуются высоким выщелачиванием натрия — до 20 %.

Ключевые слова:

допирование, ионы натрия, замещение, стабильность

Для цитирования:

Иванец А. И., Разумовская Д. В. Влияние допирования ионами Na^+ на структурную стабильность оксидов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ со структурой шпинели // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 42–45. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006.

Original article

EFFECT OF DOPING WITH Na^+ IONS ON STABILITY STRUCTURE $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

Andrei I. Ivanets¹, Darya V. Razumovskaya²

^{1, 2}Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS Belarus, Minsk, Belarus

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

²d.pecheoncka2013@yandex.by, <https://orcid.org/0009-0007-8799-822X>

Abstract

In this work, samples of the composition $\text{Na}_x\text{Li}_{(1,33-x)}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ $0 \leq x < 0.2$ were studied. The XRD established that doping with Na^+ ions in the range ($x = 0.0\text{--}0.2$) does not lead to the destruction of the crystal structure. However, it is worth noting the appearance of the impurity phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ for the sample $x = 0.2$. A decrease in the parameter a from 8.20 ($x = 0.0$) to 8.06 ($x = 0.1$) Å was revealed, and then it increased to 8.19 ($x = 0.2$) Å; the crystallite size did not decrease significantly (from 36.5 ($x = 0.0$) to 26.5 ($x = 0.2$) nm). It is shown that the stability of Na-doped samples in the range $x = 0.01\text{--}0.2$ is maintained during two adsorption-desorption cycles of Li^+ ions. The $\text{Na}_{0,06}\text{Li}_{1,27}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ sample showed the greatest stability over four cycles. It was found that Na-doped samples are characterized by high sodium leaching, namely, up to 20 %.

Keywords:

doping, sodium ions, substitution, stability

For citation:

Ivanets A. I., Razumovskaya D. V. Effect of doping with Na^+ ions on stability structure $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ oxides with spinel structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 42–45. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006.

Введение

Использование Li-Mn шпинелей для получения лития из морской воды и пресных гидротермальных источников является актуальным вопросом. Основной недостаток — нестабильность кристаллической структуры Li-Mn шпинелей в циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ вследствие проявления эффекта

Яна — Теллера. Исследователи допировали структуру Li-Mn шпинелей различными ионами металлов Mg^{2+} [1], Al^{3+} [2], Fe^{3+} [3], Na^+ [4] и неметаллов F^- [5], S^{2-} [6]. Тем не менее четкого определения выбора допанта и диапазона допирования в настоящее время нет. Поэтому в данной статье рассматривается возможность увеличения структурной стабильности с помощью допирования ионами Na^+ .

При допировании ионы Na^+ в основном замещают Li^+ в позициях $16d$, что оказывает незначительное влияние на эффект ионного обмена между Li и H, но может в значительной степени улучшить стабильность структуры шпинели благодаря более прочным связям Na-O по сравнению со связями Li-O. Также плотность заряда $16d$ -участков постепенно уменьшается с увеличением степени допирования, которое способствует увеличению среднего валентного состояния Mn, тем самым уменьшая эффект Яна — Теллера. В то же время ионы Na^+ могут заменить поверхностный Li^+ из-за более низкой энергии образования. F. Qian и др. допировали ионами Na^+ структуру $Li_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ в диапазоне $x = 2–15\%$. Образец Na-2 % показал сорбционную емкость 33,9 мг/г по сравнению с недопированным образцом 33,5 мг/г и снижение растворения марганца с 5 до 4,4 %. После шести циклов образец Na-2 % сохранил свою структуру на 87 % [6].

Цель работы — изучение влияния допирования ионами Na^+ шпинелей состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ при $0 \leq x < 0,2$ на стабильность кристаллической структуры и адсорбционные свойства.

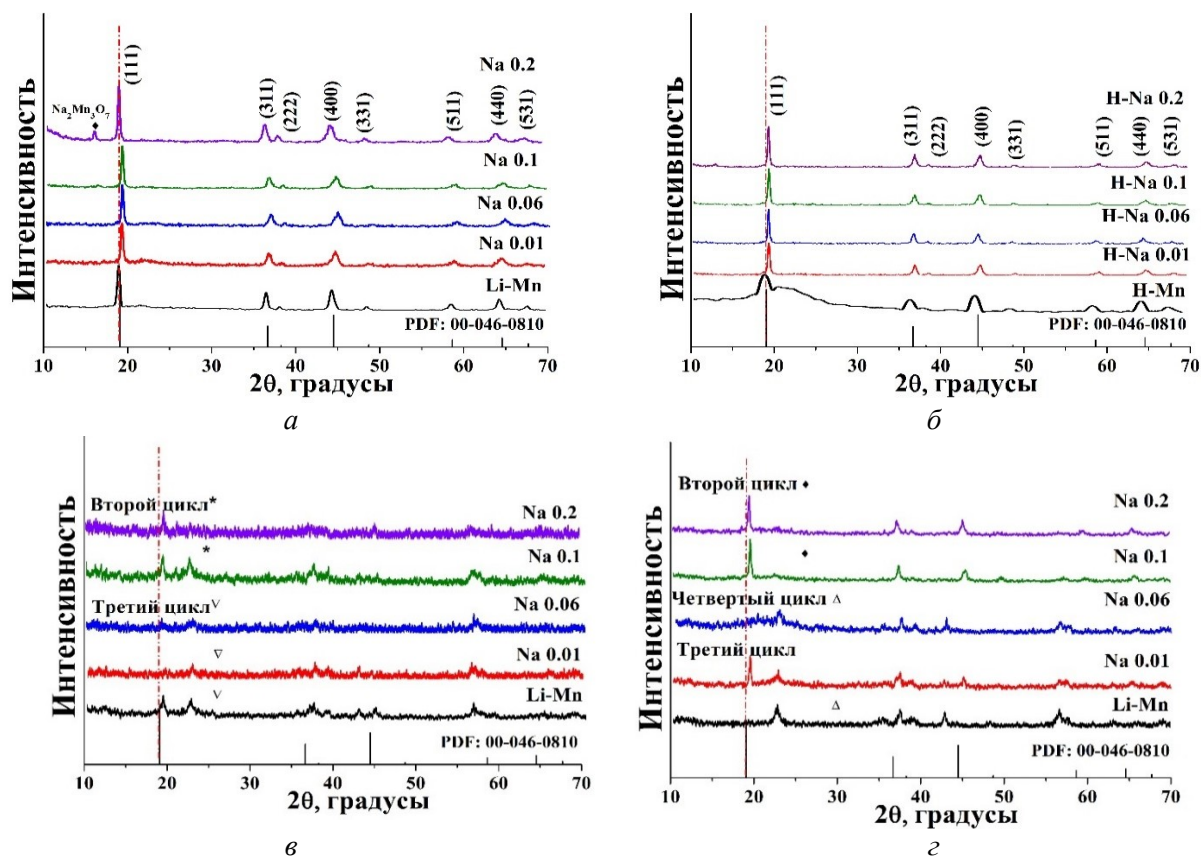
Результаты

Образцы шпинелей $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы солей CH_3COOLi , $(CH_3COO)_2Mn$, CH_3COONa , которые смешивали в заданном соотношении для получения оксидов состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ ($x = 0,0–0,2$). Далее вносили навеску лимонной кислоты в расчете 2 моль на 0,05 моль ($Mn^{2+} + Na^+$). Полученный раствор упаривали при 90 °C до образования густого геля, который высушивали в течение 5 ч при 140 °C, затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при 500 °C. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) с $CuK\alpha$ -излучением в интервале 2θ 10–70°. Для проведения эксперимента по адсорбции ионов Li^+ получали Н-формы образцов. Перевод оксидных образцов (1,0 г) в Н-формы осуществляли в 0,1 М растворе HCl (80,6 мл) при температуре 25 °C и времени контакта 24 ч. Полученные Н-формы адсорбентов промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Навеску адсорбента массой 40 мг помещали в аликвоту 10,0 мл модельного раствора LiCl с концентрацией ионов Li^+ 1,0 г/л. Время контакта составляло 24 ч, температура растворов при адсорбции составляла 50 °C. Концентрацию ионов Li^+ , Mn и Na^+ в водных растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (ThermoScientific, США).

Данные РФА (рис., а) показывают, что допирование ионами Na^+ в диапазоне ($x = 0,0–0,2$) не приводит к разрушению кристаллической структуры, но стоит отметить появление примесной фазы $Na_2Mn_3O_7$ для образца $x = 0,2$. Также происходит изменение параметров кристаллической структуры. Параметр a уменьшается от 8,20 ($x = 0,0$) до 8,06 ($x = 0,1$) Å, затем увеличивается до 8,19 ($x = 0,2$) Å, так же изменяется объем ячейки. Размер кристаллитов значительно не уменьшается от 36,5 ($x = 0,0$) до 26,5 ($x = 0,2$) нм.

После первого перевода в Н-форму полученные образцы сохраняют кристаллическую структуру (см. рис., б) за исключением недопированного образца. Также стоит отметить отсутствие примесной фазы $Na_2Mn_3O_7$ для образца $x = 0,2$. Выщелачивание Mn для недопированного образца составляет 6,0 %, для допированных образцов выщелачивание Mn изменяется ($x = 0,01–0,2$) от 3,1 до 1,6 %. Выщелачивание Na составляет до 40 %. В первом цикле сорбции образцы показали невысокую сорбционную емкость до 8,2 мг/г. После второго цикла кислотной обработки выщелачивание Mn увеличивается в диапазоне $x = 0,01–0,2$ от 4,2 до 5,4 %, для недопированного образца выщелачивание Mn составило 5 %. Выщелачивание Na по сравнению с первым циклом уменьшилось до 26,3 %. По данным РФА (см. рис., в) Н-формы образцов Na 0.1 и Na 0.2 на втором цикле имеют еще четкие пики, но после второй сорбции (см. рис., г) пики образца Na 0.2 потеряли свою интенсивность, также на РФА образца Na 0.1 появляются примесные пики и снижается их интенсивность. Поэтому

в дальнейшем сорбционном эксперименте данные образцы не использовались. Сорбционная емкость во втором цикле составила для недопированного образца 12,1 мг/г, для допированных образцов сорбционная емкость изменялась в диапазоне $x = 0,01–0,2$ от 13,1 до 15,9 мг/г. Образец Na 0.06 показал самую высокую емкость — 21 мг/г.



РФА образцов состава $\text{Na}_x\text{Li}_{(1,33-x)}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ ($x = 0,0–0,2$) (а), образцов после первого перевода в Н-форму (б), образцов после сорбции в циклах (в), образцов после перевода в Н-форму в циклах (г)

Для образцов Na 0.01 и Na 0.06 в третьем цикле кислотной обработки выщелачивание Mn составило 5,0 и 3,1 % соответственно. Для недопированного образца выщелачивание Mn составило 4,9 %. Стоит отметить, что выщелачивание Mn для допированных образцов практически сравнялось с недопированным образцом. Выщелачивание Na для образцов Na 0.01 и Na 0.06 составило 23,2 и 3,4 %. На РФА наблюдается снижение интенсивности пиков, а также смещение пиков вправо по сравнению с эталонным образцом. Сорбционная емкость в третьем цикле снизилась по сравнению с третьим циклом. Для образцов Na 0.01 и Na 0.06 она составила 8,9 и 6,4 мг/г соответственно, для недопированного образца — 7,1 мг/г. После третьего цикла сорбции стабильность образца Na 0.01 снизилась. В четвертом цикле кислотной обработки выщелачивание Mn для образца Na 0.06 составило 3,0 %, для недопированного образца — 2,6%. Выщелачивание Na составило 2,3 %.

Выводы

В данной работе получены образцы состава $\text{Na}_x\text{Li}_{(1,33-x)}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ ($x = 0,0–0,2$). Образцы имеют четко выраженные интенсивные пики без примесных фаз, кроме образца $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{1,13}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. После первого цикла кислотной обработки кристаллическая структура образцов сохранилась, деформировалась структура недопированного образца. Также первый цикл перевода характеризуется высоким

выщелачиванием Na — до 40 %. Дальнейшие циклы регенерации показали, что образцы Na 0.1 и Na 0.2 не выдержали двух циклов. Структура образца Na 0.06 не выдержала третьего цикла сорбции. Также стоит отметить, что с увеличением количества циклов регенерации выщелачивание Mn для допированных образцов увеличилось до 3,0 % ($x = 0,06$), по сравнению с недопированным образцом 2,6 %. Таким образом, допирование $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ ионами Na^+ стабилизирует кристаллическую структуру только для начальных циклов адсорбции-десорбции ионов Li^+ , последующие циклы допированные образцы не выдерживают.

Список источников

1. Wang Y., Luo Sh., Li P., Zhang H., Yan Sh., Li H., Tian Y., Teng F., Wang Q., He A., Zhuge F. Preparation and performance of Mg-doped spinel-structured LiMn_2O_4 cathode materials // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 33. 104931.
2. Chen S., Liao Z., Kang J., Zhang Y., Zhi S., Cai X., Yang W., Zou H., Yang W. Enhanced cyclic performance of O_2 -type Mn-based layered oxide via Al doping for lithium-ion battery // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 261. P. 29–34.
3. Gao J., Du Z., Zhao Q., Guo Y., Cheng F. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. V. 13. P. 228–240.
4. Fang T., Zhu Y., Hua J., Chu H., Qiu S., Zou Y., Xiang C., Xu F., Sun L. Enhanced electrochemical properties of sodium-doped lithium-rich manganese-based cathode materials // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2021. V. 52. P. 51–59.
5. Zhang G., Zhang J., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Hai Ch., Zhou Y., Tang W. Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ via facile surface fluorination // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 629. 127465.
6. Qian F., Zhao B., Guo M., Qian Zh., Wu Zh., Liu Zh. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery // *Materials and Design*. 2020. V. 194. 108867.

References

1. Wang Y., Luo Sh., Li P., Zhang H., Yan Sh., Li H., Tian Y., Teng F., Wang Q., He A., Zhuge F. Preparation and performance of Mg-doped spinel-structured LiMn_2O_4 cathode materials. *Mater. Today Commun.*, 2022, vol. 33, 104931.
2. Chen S., Liao Z., Kang J., Zhang Y., Zhi S., Cai X., Yang W., Zou H., Yang W. Enhanced cyclic performance of O_2 -type Mn-based layered oxide via Al doping for lithium-ion battery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 261, pp. 29–34.
3. Gao J., Du Z., Zhao Q., Guo Y., Cheng F. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm. *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, vol. 13, pp. 228–240.
4. Fang T., Zhu Y., Hua J., Chu H., Qiu S., Zou Y., Xiang C., Xu F., Sun L. Enhanced electrochemical properties of sodium-doped lithium-rich manganese-based cathode materials. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2021, vol. 52, pp. 51–59.
5. Zhang G., Zhang J., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Hai Ch., Zhou Y., Tang W. Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ via facile surface fluorination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 629, 127465.
6. Qian F., Zhao B., Guo M., Qian Zh., Wu Zh., Liu Zh. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery. *Materials and Design*, 2020, vol. 194, 108867.

Информация об авторах

А. И. Иванец — член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;
Д. В. Разумовская — аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding Member, DSc (Chemistry), Professor, Leading Researcher;
D. V. Razumovskaya — Postgraduate Student, Research Assistant.

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.