

Научная статья  
УДК 543.54; 544.72  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ $Al^{3+}$ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

**Андрей Иванович Иванец<sup>1</sup>, Дарья Витальевна Печёнка<sup>2</sup>,  
Владимир Геннадьевич Прозорович<sup>3</sup>, Татьяна Федоровна Кузнецова<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

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

<sup>2</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by

<sup>3</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>4</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

### Аннотация

В работе представлены результаты введения ионов  $Al^{3+}$  в структуру Li-Mn шпинели состава  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ . Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что допирование шпинели ионами  $Al^{3+}$  увеличивает ее удельную поверхность в 1,9–7,6 раза, а объем пор в 9,5 раза. Методом сканирующей электронной микроскопии доказано, что увеличение концентрации вводимых ионов  $Al^{3+}$  сопровождается разграничением двух видов частиц по форме, при этом крупные объемные агломераты имеют пластинчатую форму.

### Ключевые слова:

допирование, ион алюминия, текстурные свойства, морфология

### Финансирование:

БРФФИ № Х21УЗБГ-013 от 15 ноября 2021 г. «Высокоселективные адсорбенты ионов лития на основе модифицированных Li-Mn шпинелей: золь-гель синтез, структура и адсорбционные свойства».

### Для цитирования:

Влияние допирования ионами  $Al^{3+}$  на адсорбционные свойства оксидов  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$  со структурой шпинели / А. И. Иванец, Д. В. Печёнка, В. Г. Прозорович, Т. Ф. Кузнецова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 143–147. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026.

Original article

## EFFECT OF DOPING WITH $Al^{3+}$ IONS ON ADSORPTION PROPERTIES $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

**Andrei I. Ivanets<sup>1</sup>, Darya V. Pecheoncka<sup>2</sup>, Vladimir G. Prozorovich<sup>3</sup>, Tatyana F. Kouznetsova<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

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

<sup>2</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by

<sup>3</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>4</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

### Abstract

This paper presents results adding ions  $Al^{3+}$  into structure of Li-Mn spinel with composition  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ . It has been established that doping with  $Al^{3+}$  ions leads to a noticeable increase in the specific surface area by 1,9–7,6 times and the increase of the pore volume by 9,5 times by comparison no doped spinel. Using scanning electron microscopy, it was proved that an increase in the concentration of introduced  $Al^{3+}$  ions is accompanied by a differentiation of two types of particles in shape, while the shape of large bulk agglomerates resembles a lamellar one.

### Keywords:

doping, aluminum, textural properties, morphology

### Funding:

BRFFR No. Kh21UZBG-013 dated November 15, 2021 “Highly selective adsorbents of lithium ions based on modified Li-Mn spinels: sol-gel synthesis, structure and adsorption properties”.

### For citation:

Effect of doping with  $Al^{3+}$  ions on adsorption properties  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$  oxides with spinel structure / A. I. Ivanets, D. V. Pecheoncka, V. G. Prozorovich, T. F. Kouznetsova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 143–147. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026.

## Введение

Адсорбционная емкость Li-Mn шпинели при ее допировании ионами металлов, как правило, возрастает по сравнению с недопированной структурой, что обусловлено повышением устойчивости кристаллической структуры и изменением текстурных характеристик образцов. Согласно литературным данным, адсорбционная емкость относительно ионов лития Li-Mn шпинелей, допированных ионами  $0,5 \text{ M Sb}^{3+}$  или  $0,1 \text{ M Fe}^{3+}$ , составляет 33,23 и 28 мг/г соответственно. При этом адсорбционная емкость недопированной Li-Mn шпинели состава  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  равна 20 мг/г, что в два раза ниже значения аналогичной величины допированной шпинели [1]. Такой эффект наблюдается также при введении ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру шпинели состава  $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ . Шпинель состава  $\text{Li}_{1,6}\text{Al}_x\text{Mn}_{1,6-x}\text{O}_4$  показывает адсорбционную емкость 27,66 мг/г, а после пяти циклов десорбции-адсорбции ионов — 19,5 мг/г с растворением марганца до 3,17 % [2]. Увеличение сорбционной емкости и понижение растворимости марганца достигается за счет замещения  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  и образования Mn-O с большей энергией связи.

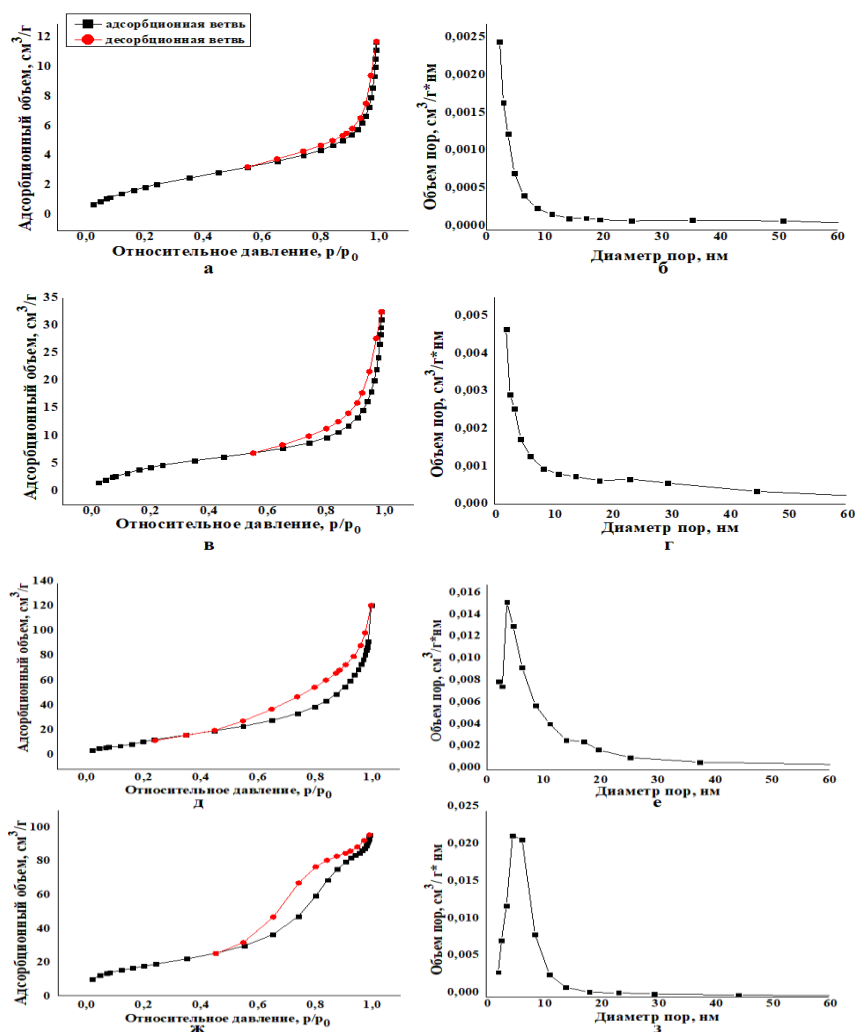
Цель работы — изучение влияния допирования ионами  $\text{Al}^{3+}$  шпинелей состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  при  $0 \leq x < 0,9$  на их текстурные и адсорбционные свойства.

## Результаты исследования

Образцы шпинелей  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы солей  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , которые смешивали в заданном соотношении для получения оксидов состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$ . Далее вносили навеску лимонной кислоты в расчете 2 моль на 0,05 моль ( $\text{Mn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ). Полученный раствор упаривали при  $90^\circ\text{C}$  до образования густого геля, который высушивали в течение 5 ч при  $140^\circ\text{C}$ , затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ . Образцы, отмытые дистиллированной водой, изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP. Морфологию поверхности и химический состав образцов Li-Al-Mn шпинели исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного анализа JED-2201 (JEOL, Япония).

Необратимые изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами исходной и допированной ионами алюминия шпинелей (рис. 1а, в) имеют достаточно узкие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа НЗ (характерные для клиновидных или щелевидных мезопор) и по этому признаку они соответствуют типу II изотерм, присущему непористым или макропористым твердым телам, согласно IUPAC [3]. Вся адсорбционная ветвь петли НЗ имеет ту же форму, что и изотерма типа II, характерная для макропористых и непористых тел. Обратимыми являются только начальные участки изотерм на рис. 1а, в. Характер измеренных изотерм типа II связан с замедленной капиллярной конденсацией в достаточно крупных мезо- или макропорах, не полностью заполняемых адсорбатом. С учетом приведенных в таблице малых значений общего объема пор образцов ( $0,02\text{--}0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ ), по Гурвичу, и аналогии адсорбционных ветвей изотерм с обратимой изотермой типа II правомерен вывод о формировании крупномезо- или макропористой структуры в исходной шпинели и шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ , допированной алюминием. У этих образцов отсутствуют максимумы распределения в мезопористой области  $2 \leq D \leq 50 \text{ нм}$  (рис. 1б, г). Лишь для допированных шпинелей составов  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$  (рис. 1д) и  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$  (рис. 1ж) наблюдаются необратимые изотермы типа IV (а), присущие мезопористым адсорбентам, и мономодальные распределения мезопор по размерам с преобладающим диаметром мезопор около 5–6 нм (рис. 1е и з соответственно).

Удельная поверхность всех полученных образцов слабо развита и имеет значения менее  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наиболее развитой удельной поверхностью из рассчитанных методом БЭТ обладает образец состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$ , значение  $A_{\text{ВЕТ}}$  которого составляет  $61 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образец является смесью оксидов  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiAlO}_2$  и не имеет идентифицированной шпинельной структуры в отличие от шпинелей, допированных ионами алюминия в диапазоне  $0,1 \leq x \leq 0,6$ . Этот же образец, по данным таблицы, обладает наименьшим средним размером мезопор, по ВЖН равным 6 нм, что примерно совпадает со значением преобладающего диаметра мезопор (рис. 1з) и доказывает однородную мезопористость образца.



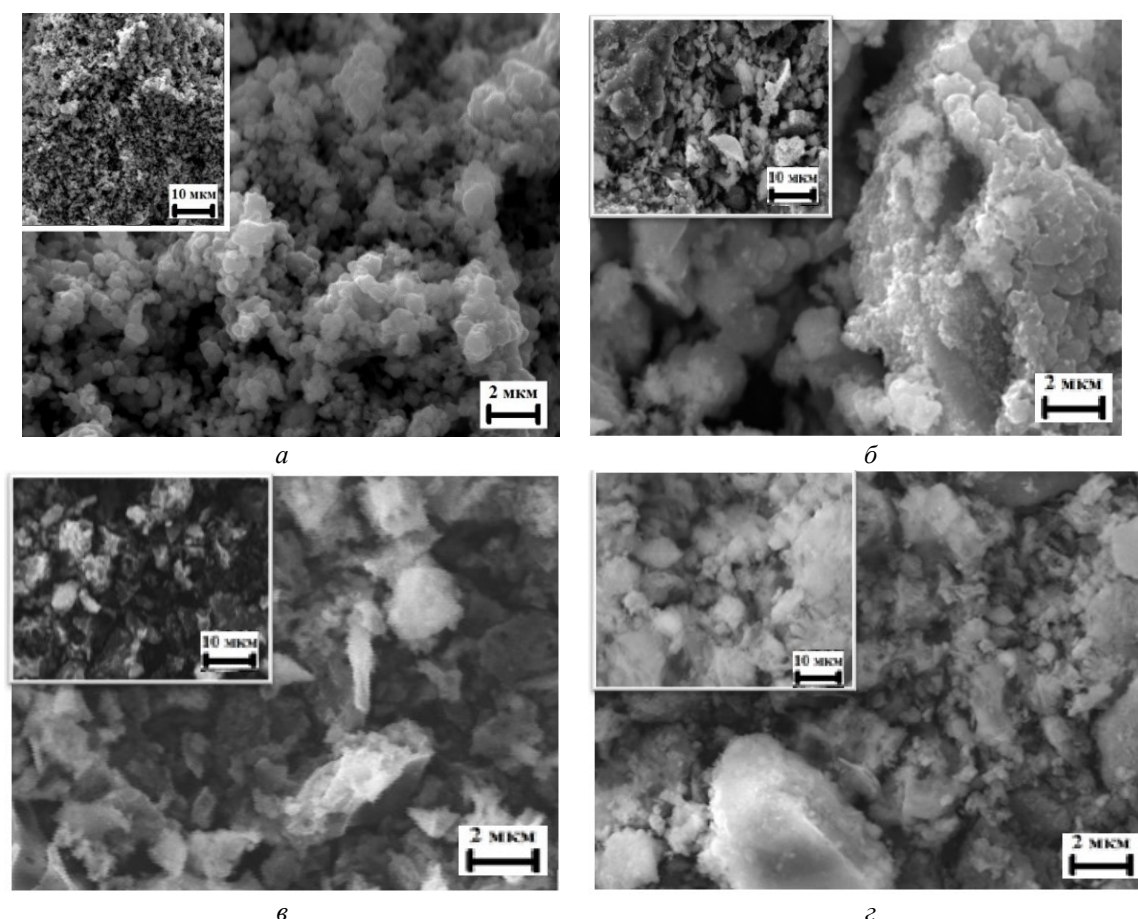
**Рис. 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции  $N_2$  (а, в, д) и ВЖН- распределение пор по размеру (б, в, е) образцов исходной (а, б) и Al-допированной Li-Mn шпинели состава  $Li_{1,33}Al_xMn_{(1,67-x)}O_4$  при  $x = 0,1$  (в, в),  $x = 0,6$  (д, е) и  $x = 0,9$  (ж, з)

#### Адсорбционные и текстурные свойства образцов Li-Mn и Al- Li-Mn шпинелей с различной степенью замещения

| Образец                                                                     | $A_{вет}, м^2/г$ | $V_{spdes}, см^3/г$ | $D_{ВЖНdes}, нм$ | Тип петли гистерезиса | Форма мезопор                |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|
| $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$                                                     | 8                | 0,02                | 8                | H3                    | Щелевидная или клиновидная   |
| $Li_{1,33}Al_{0,1}Mn_{1,57}O_4$                                             | 15               | 0,05                | 9                |                       |                              |
| $Li_{1,33}Al_{0,6}Mn_{1,07}O_4$                                             | 41               | 0,19                | 9                |                       |                              |
| $Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$<br>(при $x = 0,9$ образуется смесь оксидов) | 61               | 0,15                | 6                | H1                    | Эквивалентная цилиндрической |

Согласно данным таблицы, введение ионов  $Al^{3+}$  в Li-Mn шпинель ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ) не приводит к существенным изменениям среднего диаметра мезопор, равного примерно 9 нм, что обусловлено одновременным увеличением удельной поверхности и объема пор образцов при допировании. У образца  $Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$  средний диаметр мезопор падает до 6 нм, поскольку скорость увеличения площади поверхности больше скорости роста объема пор. Отличительные особенности адсорбционных и текстурных свойств образца  $Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$  обусловлены его кристаллохимическим строением.

Морфология образцов на рис. 2 показывает присутствие в них частиц двух видов: сферообразных с гладкой поверхностью, обычно получаемых при золь-гель синтезе, и крупных агломератов высокодисперсных частиц. Данные СЭМ (рис. 2, а, б) демонстрируют хорошо развитые макропоры образцов исходной (рис. 2а) и Al-допированной (рис. 2б) шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ , что соответствует низким значениям удельных характеристик пористости в таблице. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, с увеличением количества вводимых ионов  $\text{Al}^{3+}$  разграничение двух видов частиц по форме становится более четким, форма крупных объемных агломератов частиц делается более жесткой и напоминает пластинчатую (рис. 2, в и г).



**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности образцов исходной (а) и Al-допированной (б, в, г) Li-Mn шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  при  $x = 0,1$  (б),  $x = 0,6$  (в) и  $x = 0,9$  (г)

## Выводы

Показано, что введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру шпинели  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  в диапазоне значений  $0,1 \leq x \leq 0,9$  приводит к одновременному увеличению удельной поверхности примерно в 1,9–7,6 раза и объема пор в 9,5 раза. При этом средний размер мезопор остается неизменным и составляет 9 нм.

Установлено, что заметные изменения текстурных свойств и морфологии образцов происходят при их допировании, если  $x \leq 0,6$ . Так, для образца  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$  характерен самый большой объем пор  $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ , для образца при  $x = 0,9$  самая высокая удельная поверхность  $61 \text{ м}^2/\text{г}$ . Морфология образцов показывает, что допирование сопровождается разграничением двух видов частиц по форме, при этом форма крупных объемных агломератов частиц становится более жесткой, напоминающей пластинчатую. Дальнейшая работа будет направлена на изучение закономерностей адсорбции ионов лития образцами Li-Al-Mn шпинелей из водных растворов различного состава.

#### Список источников

1. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe / P. Singh [et al.] // Physica B. 2010. Vol. 405. P. 649–654.
2. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance / G. Zhang [et al.] // Colloids and Surfaces A. 2019. Vol. 583, art. 123950.
3. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure and Appl. Chem. 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069.

#### References

1. Singh P., Sil A., Nath M., Ray S. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe. Physica B, 2010, Vol. 405, pp. 649–654.
2. Zhang G., Zhang J., Zhou Y., Qi G. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance. Colloids and Surfaces A, 2019, Vol. 583, art. 123950.
3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivie J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, No. 9–10, pp. 1051–1069.

#### Информация об авторах

**А. И. Иванец** — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;  
**Д. В. Печёнка** — аспирант, младший научный сотрудник;  
**В. Г. Прозорович** — научный сотрудник;  
**Т. Ф. Кузнецова** — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией.

#### Information about the authors

**A. I. Ivanets** — Corresponding Member of the NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;  
**D. V. Pechoncka** — Graduate Student, Junior Researcher;  
**V. G. Prozorovich** — Researcher;  
**T. F. Kouznetsova** — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.  
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.