

Научная статья
УДК 543.54; 544.72.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ И УСЛОВИЙ ПЕРЕВОДА В Н-ФОРМУ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ И Li_2TiO_3

Андрей Иванович Иванец¹, Владимир Геннадьевич Прозорович²,
Екатерина Сергеевна Бичева³

^{1–3}Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

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

²vladimirprozorovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

³biolog.ketri@yandex.by

Аннотация

С использованием твердофазного метода получены оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . Изучено влияние Ti-содержащего прекурсора, pH и температуры регенерационного раствора на степень перевода в Н-форму и сорбционную емкость ионов Li^+ , что позволило определить оптимальные условия синтеза и регенерации полученных образцов. Показано, что полученные оксиды из анатаза обладают высокой сорбционной емкостью 95,1 и 84,0 мг/г для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , соответственно.

Ключевые слова:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 оксиды, регенерация, 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 годы 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. Влияние природы Ti-содержащих прекурсоров и условий перевода в Н-форму на адсорбционные свойства оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / А. И. Иванец, В. Г. Прозорович, Е. С. Бичева // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 148–152. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027.

Original article

EFFECT OF THE NATURE OF Ti-CONTAINING PRECURSORS AND CONVERSION CONDITIONS TO H-FORM ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AND Li_2TiO_3 OXIDES

Andrei I. Ivanets¹, Vladimir G. Prozorovich², Ekaterina S. Bicheva³

^{1–3}Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

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

²vladimirprozorovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

³biolog.ketri@yandex.by

Abstract

The solid phase synthesis was used to obtain $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 oxides. Effect of the Ti-containing precursor, pH and temperature of the regeneration solution on the conversion degree to the H-form and the sorption capacity of Li^+ ions were studied, which made it possible to determine the optimal conditions of the synthesis and regeneration for obtained samples. It is shown that the obtained oxides from anatase have a high sorption capacity of 95.1 and 84.0 mg/g for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 , respectively.

Keywords:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 oxides, regeneration, phase composition, sorbents of Li^+ ions

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. Effect of the nature of Ti-containing precursors and conversion conditions to the H-form on the adsorption properties of Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oxides / A. I. Ivanets, V. G. Prozorovich, E. S. Bicheva // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 148–152. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027.

Введение

Непрерывный рост спроса на литий (Li), вызванный широким применением его соединений при производстве литий-ионных батарей, керамики, медицинских препаратов и при проведении термоядерных реакций, обуславливает актуальность изучения экономически доступных и эффективных способов получения лития. Среди источников лития водные ресурсы (рассолы геотермальных источников и соляных озер, морская вода) представляют значительный интерес для промышленной добычи лития благодаря существенным запасам, доступности и относительно низкой стоимости их переработки [1]. Адсорбция с использованием литий-ионных сит на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 является эффективным методом извлечения ионов Li^+ из водных ресурсов, что обусловлено высокой селективностью данных адсорбентов в присутствии конкурирующих ионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) [2]. При этом важной стадией извлечения ионов Li^+ является перевод оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в Н-форму кислотной обработкой, что позволяет формировать ионообменные центры, селективные к ионам Li^+ . Известно, что адсорбционные характеристики оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 во многом определяются выбранным методом синтеза, природой Ti-содержащего прекурсора и условиями регенерации [3, 4].

Цель настоящей работы — установление влияния природы Ti-содержащих прекурсоров (фазы анатаз $\alpha\text{-TiO}_2$ и рутил $\gamma\text{-TiO}_2$) и условий перевода в Н-форму (температура и концентрация раствора HCl , время контакта) на адсорбционные свойства оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 .

Материалы и методы

Карбонат лития (Li_2CO_3), диоксид титана ($\alpha\text{-TiO}_2$ и $\gamma\text{-TiO}_2$), 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. Исходные прекурсоры Li_2CO_3 и $\alpha\text{-TiO}_2/\gamma\text{-TiO}_2$ смешивали в молярном соотношении 2:5 и 1:2 соответственно. Далее прессовали в таблетки и прокаливали в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) в воздушной среде при температуре 800 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) в течение 5 ч.

Для определения оптимальных условий перевода адсорбентов в Н-форму осуществляли варьирование следующих параметров: концентрации HCl от 0,05 до 0,15 М, температуры водного раствора HCl в диапазоне 60–80 °С и времени контакта от 24 до 72 ч. Регенерацию проводили при постоянном перемешивании (200 об/мин) в шейкер-инкубаторе ES-20/60 (BioSan, Литва).

Степень перевода в Н-форму ($\gamma(\text{H}^+)$, %) полученных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 рассчитывали по уравнению

$$\gamma(\text{H}^+) = n_{\text{eq}}/n_{\text{theor}} \cdot 100, \quad (1)$$

где n_{eq} и n_{theor} (ммоль) — равновесное и теоретически рассчитанное химическое количество ионов Li^+ .

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре Advanced D8 (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале 2θ 10–70°. Идентификацию фаз по набору межплоскостных расстояний (d) с проставлением индексов Миллера (hkl) для полученных образцов проводили в специализированном программном обеспечении Match! версия 3.13 (Crystal Impact GbR, Германия) с использованием баз данных COD_20211214.

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

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

$$q = (C_0 - C_{eq})V/m, \quad (2)$$

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

Зависимость степени перевода для полученных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 от концентрации и температуры раствора HCl , времени контакта представлены на рис. 1.

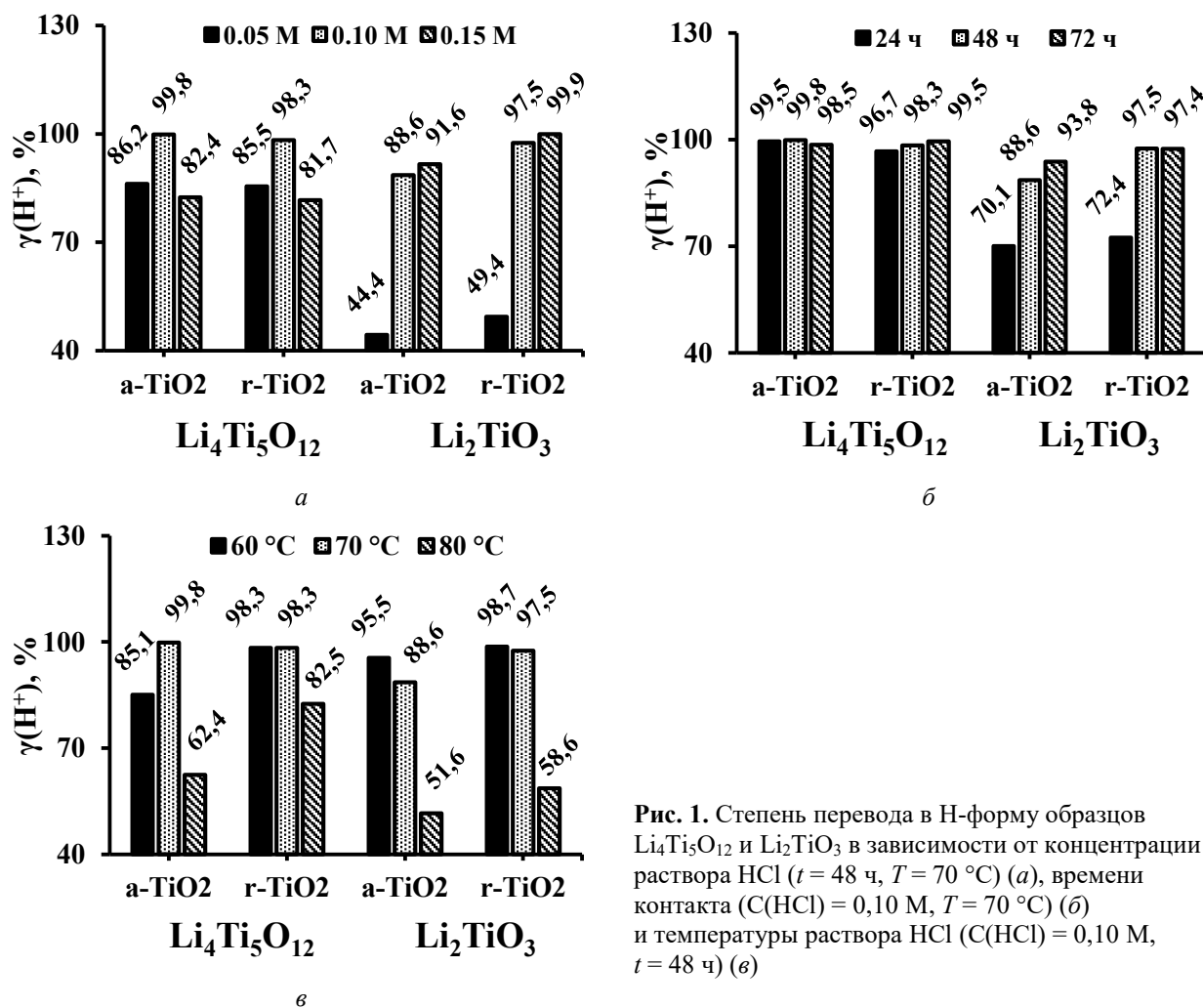


Рис. 1. Степень перевода в Н-форму образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в зависимости от концентрации раствора HCl ($t = 48$ ч, $T = 70$ °C) (а), времени контакта ($C(\text{HCl}) = 0,10$ М, $T = 70$ °C) (б) и температуры раствора HCl ($C(\text{HCl}) = 0,10$ М, $t = 48$ ч) (в)

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что на образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученные с использованием а-TiO₂ и r-TiO₂, природа Ti-содержащих прекурсоров не оказывает существенного влияния на степень перевода в Н-форму, максимальное значение достигает 96,7–99,8 % при следующих условиях: $C(\text{HCl}) = 0,10$ М, $t = 24$ и 48 ч, $T = 70$ °C (рис. 1, а–в). Высокое значение $\gamma(\text{H}^+)$ 97,5 % характерно и для образца Li_2TiO_3 , полученного с использованием прекурсора r-TiO₂ при идентичных условиях регенерации. При этом увеличение концентрации раствора HCl до 0,15 М и времени контакта до 72 ч не является целесообразным с учетом отсутствия или незначительного увеличения $\gamma(\text{H}^+)$ (рис. 1а, б). Основное отличие для образца Li_2TiO_3 , полученного с использованием прекурсора а-TiO₂, заключается в более низкой степени перевода в Н-форму (88,6 %).

Согласно данным РФА (рис. 2а), твердофазным методом синтеза для обоих Ti-содержащих прекурсоров получены оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDF 49-0207) с незначительной примесью фазы рутила (COD [00-900-4141]). Перевод полученных образцов в Н-форму при оптимальных условиях приводит к снижению интенсивности характеристических пиков основной фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, обусловленному частичной аморфизацией образцов. При этом для обоих образцов идентифицируется фаза рутила. После проведения сорбции ионов Li^+ на рентгенограммах образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученных с использованием прекурсоров а-TiO₂ и г-TiO₂, обнаруживаются фазы анатаза (COD [00-900-8214]) и рутила (COD [00-900-4141]) соответственно.

Анализ рентгенограмм исходных образцов (на рис. 2б) свидетельствует о том, что однофазный образец Li_2TiO_3 (JCPDF 33-0831) получен при использовании прекурсора а-TiO₂. В случае г-TiO₂ на рентгенограмме дополнительно идентифицируется фаза рутила. При регенерации полученных образцов Li_2TiO_3 происходит сохранение фазы Li_2TiO_3 , а характеристические пики Li_2TiO_3 при 2θ 18,5, 20,5, 35,9, 63,4 претерпевают ряд преобразований (уширение, изменение интенсивности, незначительный сдвиг в область больших значений 2θ), в то же время пики при 2θ 43,6, 64,1 и 67,2 исчезают, что обусловлено извлечением ионов Li^+ .

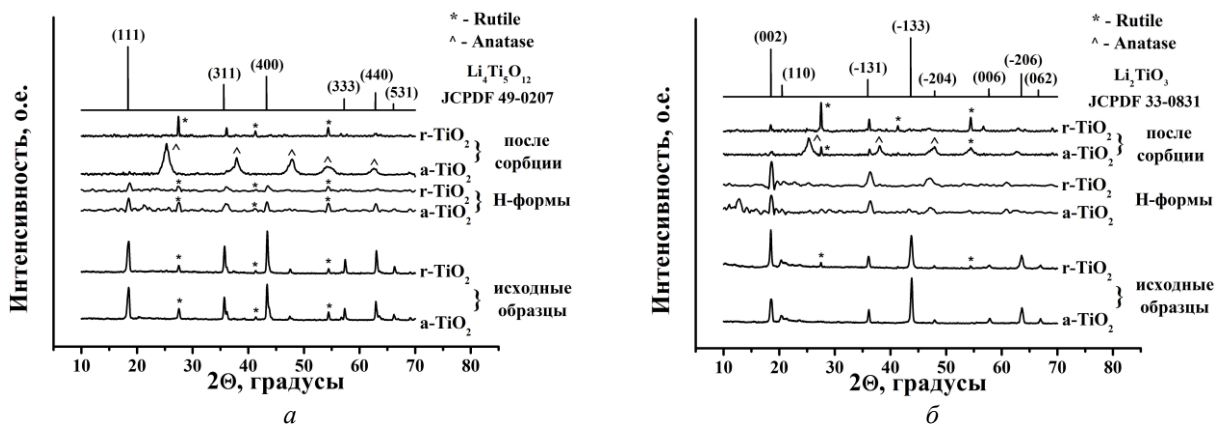


Рис. 2. Рентгенограммы исходных, после перевода в Н-форму и после сорбции ионов Li^+ образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (а) и Li_2TiO_3 (б)

Сорбционная емкость адсорбентов
на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3

Сорбент	Модельный раствор	q, мг/г	Ссылка
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	pH 13,0, $C(\text{Li}^+) = 0,25$ г/л	31,4	[5]
	pH 13,0, $C(\text{Li}^+) = 0,35$ г/л	28,5	[6]
	pH 12,0, $C(\text{Li}^+) = 1,0$ г/л	95,1* 81,2**	Настоящая работа
Li_2TiO_3	pH 6,7, $C(\text{Li}^+) = 1,6$ г/л	32,7	[7]
	pH 12,0, $C(\text{Li}^+) = 2,0$ г/л	76,7	[8]
	pH 11,0, $C(\text{Li}^+) = 0,07$ г/л	94,5	[9]
	pH 12,0, $C(\text{Li}^+) = 1,0$ г/л	84,0* 75,7**	Настоящая работа

* Прекурсор а-TiO₂.

** Прекурсор г-TiO₂.

Выводы

С использованием твердофазного метода получены оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . Установлено, что при оптимальных условиях регенерации ($C(\text{HCl})$ — 0,10 М, t — 48 ч, T — 70 °С) степень перевода образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (прекурсор а-TiO₂, г-TiO₂) и Li_2TiO_3 (прекурсор а-TiO₂) в Н-форму составляет 96,7–99,8 %. Полученные оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 по сорбционной емкости находятся на уровне мировых аналогов при извлечении ионов Li^+ из природных рассолов.

В таблице приведены сравнительные данные по сорбционной емкости образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в зависимости от условий регенерации. Так, наибольшей сорбционной емкостью (95,1 мг/г) обладает образец $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученный при использовании а-TiO₂, что значительно превосходит описанные сорбенты [5, 6]. Сорбционная емкость для образцов Li_2TiO_3 сопоставима с данными, описанными авторами [8, 9]. Для полученных образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 наиболее высокие значения сорбционной емкости достигаются при использовании прекурсора а-TiO₂.

Список источников

1. Stringfellow W. T., Dobson P. F. Technology for the recovery of lithium from geothermal brines // *Energies*. 2021. Vol. 14. Article ID 6805.
2. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves / X. Xu [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* 2016. Vol. 84. P. 276–313.
3. Preparation of high hydrophilic H_2TiO_3 ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources / J. Sun [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 453. Article ID 139485.
4. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid / L. Zhang [et al.] // *Ionics*. 2016. Vol. 22. P. 2007–2014.
5. Hydrothermal synthesis and adsorption behavior of $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods along [100] as lithium ion-sieves / B. Zhao [et al.] // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 35153–35163.
6. Yolk-shell structured composite for fast and selective lithium ion sieving / N. Li [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 520. P. 33–40.
7. Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 / R. Chitrakar [et al.] // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 8933–8939.
8. Hydrothermal synthesis of lithium-enriched $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption / Sh. Wang [et al.] // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 102608–102616.
9. Adsorptive Li^+ mining from liquid resources by H_2TiO_3 : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms / Ch. P. Lawagon [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 35. P. 347–356.

References

1. Stringfellow W. T., Dobson P. F. Technology for the recovery of lithium from geothermal brines. *Energies*, 2021, Vol. 14, article ID 6805.
2. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem Kh., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progress in Materials Science*, 2016, Vol. 84, pp. 276–313.
3. Sun J., Li X., Huang Y., Luo G., Tao D., Yu J., Chen L., Chao Y., Zhu W. Preparation of high hydrophilic H_2TiO_3 ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources. *Chemical Engineering Journal*, 2023, Vol. 453, article ID 139485.
4. Zhang L., He G., Zhou D., Zhou J., Yao Q. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid. *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 2007–2014.
5. Zhao B., Guo M., Qian F., Qian Zh., Xu N., Wu Zh., Liu Zh. Hydrothermal synthesis and adsorption behavior of $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods along [100] as lithium ion-sieves. *RSC Advances*, 2020, Vol. 10, pp. 35153–35163.
6. Li N., Lu D. L., Zhang J. L., Wang L. Z. Yolk-shell structured composite for fast and selective lithium ion sieving. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, Vol. 520, pp. 33–40.
7. Chitrakar R., Makita Y., Ooi K., Sonoda A. Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 . *Dalton Transactions*, 2014, Vol. 43, pp. 8933–8939.
8. Wang Sh., Li P., Cui W., Zhang H., Wang H., Zheng Sh., Zhang Y. Hydrothermal synthesis of lithium-enriched $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption. *RSC Advances*, 2016, Vol. 6, pp. 102608–102616.
9. Lawagon Ch. P., Nisola G. M., Mun J., Tron A., Torrejos R. E. C., Seo J. G., Kim H., Chung W.-J. Adsorptive Li^+ mining from liquid resources by H_2TiO_3 : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, Vol. 35, pp. 347–356.

Информация об авторах

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

В. Г. Прозорович — научный сотрудник;

Е. С. Бичева — аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding member of the NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;

V. G. Prozorovich — Researcher;

E. S. Bicheva — Graduate Student, Junior Researcher.

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.