

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧАБАН МАРІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.723.54 + 544.723.3 + 544.72.02

**ДИСЕРТАЦІЯ
ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ІОНІВ Li^+ КОМПОЗИЦІЙНИМИ
СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА Ti - І Mn -ВМІСНОЇ
ІШПІНЕЛІ**

02.00.04 - фізична хімія

10 - природничі науки, 102 - хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ (М.О. Чабан)

Науковий керівник: Беляков Володимир Миколайович, доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Київ - 2020

АНОТАЦІЯ

Чабан М.О. Особливості сорбції іонів Li^+ композиційними сорбентами на основі діоксиду титану та Ti- і Mn-вмісної шпінелі.

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.04.00 «фізична хімія» (10.102 – хімія). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Роботу присвячено дослідженню оксидних матеріалів на основі оксидів титану та мангану з метою надання їм комплексу таких функціональних властивостей як висока сорбційна ємність та селективності по відношенню до іонів Li^+ у поєднанні з крупнодисперсністю та встановленні впливу складу нанокompозитів, що містять титанову та титан-марганцеву шпінель, на їх сорбційні властивості.

Показано, що для вилучення літію із розсолів та морської води найбільш перспективним є використання селективних сорбційних матеріалів, оскільки концентрація літію у цих джерелах незначна. Зазначено, що можливості застосування відомих селективних матеріалів обмежені невисокою ємністю або деградацією матеріалу у регенеруючих розчинах. Передбачено, що застосування матеріалів на основі титан-марганцевої шпінелі з метою вилучення іонів Li^+ з води дозволить мінімізувати зазначені недоліки.

Розроблено спосіб синтезу сорбентів на основі гідратованого діоксиду титану, який включає сушіння ароматичними та аліфатичними вуглеводнями. Показано, що застосування різних робочих рідин впливає на структуру готового матеріалу. При використанні як робочої рідини бензолу знайдено найвищий вміст мезопор-нанореакторів ($0.16 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$), які є проміжками між нановолокнами. На відміну від лінійних та розгалужених вуглеводнів, бензол легко видаляється з сорбенту при промиванні, також цей розчинник легко регенерується при перегонці. Більше того, сушіння цим ароматичним вуглеводнем відбувається найбільш

швидко. Із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії показано, що з підвищенням температури сушіння посилюється тенденція до формування зв'язків Ti–O–Ti. Наявність саме таких зв'язків обумовлює механічну міцність гранул сорбенту, проте їх формування сприяє пригніченню іонообмінної здатності матеріалу.

Також з метою порівняння для синтезу гідратованого діоксиду титану (ГДТ) застосовано і гідротермальний метод. Визначено фазовий склад сорбентів, який формується при прожарюванні ГДТ, імпрегнованого LiOH при 500-700 °C з подальшим відмиванням кислотою HNO₃ та насиченням іонами Li⁺. Функцію зв'язуючого виконує анатаз, а селективної складової – шпінель LiTi₂O₄ (500 °C) або Li₄Ti₅O₁₂ (600-700 °C). Розмір нанокристалітів становить 9-20 нм. Вміст шпінелі у сорбенті, одержаному з ксерогелю ГДТ, який характеризується найбільшим вмістом нанореакторів, становить 21.8-23.6 %. Помітною є тенденція до зниження вмісту шпінелі зі збільшенням температури прожарювання. Виходячи з отриманих результатів, при синтезі титан-марганцевих сорбентів застосовували азеотропне сушіння з використанням саме бензолу.

Запропоновано спосіб надання матеріалам селективності за рахунок інкорпорування селективного до іонів літію матеріалу безпосередньо у пори ГДТ. Регулювання пористої структури ГДТ на стадії сушіння дозволяє отримувати сорбенти з бажаним вмістом селективної складової. Цей метод застосовано до матеріалів на основі оксидів TiO₂-MnO₂. За умови синтезу титано-марганцевих сорбентів методом, який передбачає окисно-відновну взаємодію між TiCl₄ та KMnO₄, вдається отримати великі гранули, які можуть використовуватися як наповнювач сорбційних колон або електродіалізних апаратів. Розрахунки сорбційної ємності дозволили визначити оптимальний склад наноконкомпозиту на основі анатазу, який поєднує необхідні функціональні властивості (великий розмір гранул та сорбційну ємність) - такий композит містить 13% шпінелі LiMn₂O₄. Сорбент із більшим вмістом шпінелі отримано у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Для титан-марганцевих сорбентів знайдено, що при прожарюванні гідратованих діоксидів титан-мангану, імпрегнованого LiOH з наступним відмиванням кислотою та насиченням іонами Li^+ , утворюється наноккомпозит. Розмір нанокристалітів становить 11-34 нм. Селективною складовою є MnO_2 (температура прожарювання становить $500\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$) та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$). З підвищенням температури прожарювання кількість манганвмісної фази у наноккомпозитах зменшується від 50.7 до 40.7 %. Одночасно зменшується вміст мангану через утворення хімічно нестійких фаз, що видаляються при обробці кислотою.

Із застосуванням методів потенціометричного титрування та ЯМР ^6Li спектроскопії встановлено механізм сорбції іонів Li^+ на титанових сорбентах, які містять шпінель. LiTi_2O_4 або $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, та на титан-марганцевих матеріалах, які містять $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Цей механізм включає адсорбцію іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів анатазу та шпінелі, а також інтеркаляцію до фази шпінелі. Поглинання іонів Na^+ відбувається тільки на поверхні нанокристалітів.

Дослідження електропровідності матеріалів дозволили побачити, що адсорбція іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів анатазу та літій-титанової шпінелі супроводжується утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{OLi}$. Це, окрім інтеркаляції, є додатковим фактором, який обумовлює селективність сорбентів. Наприклад, для сорбенту, що містить шпінель LiTi_2O_4 , коефіцієнт селективності Li^+/Na^+ зростає від 44 до 598 в інтервалі pH 8-12.

При вивченні сорбції з багатокомпонентних розчинів, які містять не тільки іони Li^+ , але й іони інших лужних металів або іони жорсткості, встановлено, що сторонні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи.

Знайдено, що сорбційна ємність матеріалів залежить від температури обробки при синтезі, досягаючи найвищих значень при температурах $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ (формування літєвої шпінелі). При подальшому підвищенні температури обробки

відбувається конденсація -ОН груп, що призводить до зменшення ємності, а також зменшується питома площа поверхні.

Ізотерми сорбції з однокомпонентних Li^+ -вмісних розчинів на сорбентах, що містять титан-марганцеву шпінель, моделюються рівнянням Тьомкіна, яке передбачає лінійний розподіл центрів сорбції за енергіями. Помітною є тенденція до посилення енергетичної неоднорідності сорбційних центрів зі зростанням вмісту шпінелі. При сорбції з двокомпонентного розчину, що містить також NaCl , ізотерми моделюються рівнянням Фрейндліха, що свідчить про експоненціальний розподіл енергетично неоднорідних центрів сорбції. Експонента Фрейндліха становить 0.46-0.52 при вмісті шпінелі 40.7-47.8 %. При приблизно рівному вмісті Na^+ та Li^+ у розчині сорбційна ємність за іонами Li^+ досягає 2.2 ммоль г^{-1} .

Дослідження кінетичних параметрів сорбції дозволило визначити дифузію іонів Li^+ у гранулах сорбенту лімітуючою стадією для сорбції з розчинів високої концентрації. Що стосується сорбції з розведених розчинів, то швидкість процесу лімітується утворенням пар фіксований іон-протиіон. Матеріал, для якого досягається оптимальне поєднання швидкості сорбції та селективності, містить 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. Коефіцієнт дифузії іонів Li^+ становить $5.88 \times 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, а мольне співвідношення іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті – 8.5. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Na^+ та Li^+ становить 18000, аналогічна величина для шпінельвмісних сорбентів досягає лише 4 (сорбент, що містить 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$), 4.5 (40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$), 7 (22.2% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 5.7 (13 % LiMn_2O_4).

Також у роботі досліджено процеси регенерації одержаних матеріалів. Встановлено, що повна десорбція іонів Li^+ досягається при регенерації розчинами кислот. Сірчана та соляна кислоти руйнують сорбенти, проте вони є стійкими у середовищі 1 М HNO_3 . Ступінь десорбції, обумовленої лужним розчином, досягає лише 40%. Виявлено, що найбільша швидкість десорбції досягається для сорбентів з найменшою кількістю шпінелі (23.6 % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та 13 % LiMn_2O_4). Час, необхідний для повної регенерації становить 15 та 17 год відповідно. У випадку сорбенту, що містить шпінель із підвищеним вмістом мангану (40.9 %

LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄) повна десорбція відбувається протягом 40-41 год при дозуванні сорбенту 10-200 г дм⁻³ та концентрації кислоти 1-3 М. Дослідження можливості циклічної сорбції-регенерації без оновлення регенеруючого розчину показало, що сорбент, який містить шпінель LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄, повністю регенерується протягом 7 циклів, інші зразки – протягом 10 циклів. При контакті з кислотою не відбувається фрагментація гранул і не змінюється їх морфологія.

Запропоновано спосіб переробки елюату, який включає його нейтралізацію аміаком, випарювання та осадження карбонату літію розчином K₂CO₃. Після відділення осаду Li₂CO₃ та випарювання маточного розчину отримували осад, який містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення К та Na становило 3:1. Цей продукт може бути використаний як мінеральне добриво для кислих ґрунтів.

Крім зазначеного, також запропоновано інтегрування сорбційного процесу до технологічної схеми зворотноосмотичного опріснення морської води або шахтних вод та до схеми електродіалізного опріснення морської води. Сорбент рекомендується розміщувати у відділеннях концентрування. При цьому сорбційна ємність за іонами Li⁺ та Na⁺ досягає 0.12 ммоль г⁻¹ та 0.026 ммоль г⁻¹.

Ключові слова: гідратований діоксид титану, гідратований діоксид мангану, літій, іонний обмін, наночастинки.

SUMMARY

Chaban M.O. Features of sorption of Li⁺ ions by composite sorbents based on titanium dioxide and Ti- and Mn-containing spinel. - Qualification scientific work on manuscript copyright.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in the speciality 2.04.00 “Physical Chemistry” (10.102 – Chemistry). – V.I. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020.

The work is devoted to the study of oxide materials based on titanium and manganese oxides in order to give them a set of functional properties (high sorption capacity and selectivity for Li⁺ ions in combination with coarseness) and to establish the effect of nanocomposites composition on their sorption properties.

It is shown that the use of selective sorption materials is the most promising for the extraction of lithium from brines and seawater, as the concentration of lithium in these sources is insignificant. It is noted that the possibilities of using known selective materials are limited by low capacity or degradation of the material in regenerating solutions. It is envisaged that the use of materials based on titanium-manganese spinel to remove Li⁺ ions from water will minimize these shortcomings.

A method for the synthesis of sorbents based on hydrated titanium dioxide, which includes drying with aromatic and aliphatic hydrocarbons, has been developed. It is shown that the use of different working fluids affects the structure of the finished material. When benzene was used as the working fluid, the highest content of mesopores-nanoreactors (0.16 cm³g⁻¹) was found, which are the gaps between the nanofibers. Unlike linear and branched hydrocarbons, benzene is easily removed from the sorbent during washing, and this solvent is easily regenerated during distillation. Moreover, drying with this aromatic hydrocarbon is the fastest. Using the method of IR spectroscopy, it is shown that with increasing drying temperature, the tendency to form Ti–O–Ti bonds increases. The presence of such bonds determines the mechanical strength of the sorbent granules,

but their formation contributes to the suppression of the ion exchange capacity of the material.

For comparison, the hydrothermal method was also used for the synthesis of hydrated titanium dioxide (HTD). The phase composition of sorbents, which is formed by calcination of HTD impregnated with LiOH at 500-700 °C with subsequent washing with HNO₃ acid and saturation with Li⁺ ions, was determined. The function of the binder is performed by anatase, and the selective component is spinel either LiTi₂O₄ (500 °C) or Li₄Ti₅O₁₂ (600-700 °C). The size of the nanocrystallites is 9-20 nm. The content of spinel in the sorbent obtained from HTD xerogel, which is characterized by the highest content of nanoreactors, is 21.8-23.6%. There is a noticeable tendency to decrease the spinel content with increasing calcination temperature. Based on the obtained results, azeotropic drying with benzene was used in the synthesis of titanium-manganese sorbents.

A method for giving materials selectivity by incorporating lithium ion-selective material directly into HTD pores is proposed. Regulation of the porous structure of HTD at the drying stage allows obtaining of sorbents with the desired content of selective components. This method is applied to materials based on TiO₂-MnO₂ oxides. In the synthesis of titanium-manganese sorbents by a method that involves redox interaction between TiCl₄ and KMnO₄, it is possible to obtain large granules that can be used as a filler for sorption columns or electrodialysis installations. Calculations of the sorption capacity allowed to determine the optimal composition of the nanocomposite based on anatase, which combines the necessary functional properties (large granule size and sorption capacity) - such a composite contains 13% spinel LiMn₂O₄. The sorbent with a higher spinel content is obtained in the form of a fine powder.

For titanium-manganese sorbents, it was found that the nanocomposite is formed by calcination of hydrated dioxides of titan-manganese impregnated with LiOH, followed by acid washing and saturation with Li⁺ ions. The size of the nanocrystallites is 11-34 nm. The selective component is MnO₂ (calcination temperature is 500 °C), LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄ (600 °C) and Li_{0.75}Mn_{0.25}Ti₂O₄ (700 °C). As the calcination temperature increases, the amount of manganese-containing phase in nanocomposites decreases from 50.7 to

40.7 %. At the same time, the manganese content decreases due to the formation of chemically unstable phases that are removed during acid treatment.

The mechanism of sorption of Li^+ ions on titanium sorbents containing spinel LiTi_2O_4 or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, and on titanium-manganese materials containing $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, and $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ was established using potentiometric titration methods and ^6Li NMR spectroscopy. This mechanism includes adsorption of Li^+ ions on the surface of anatase and spinel nanocrystallites, as well as intercalation to the spinel phase. In the case of Na^+ ions, their absorption occurs only on the surface of nanocrystallites.

Impedance spectroscopy studies have shown that the adsorption of Li^+ ions on the surface of anatase nanocrystallites and lithium-titanium spinel is accompanied by the formation of undissociated $-\text{OLi}$ ion pairs. This, in addition to intercalation, is another factor that determines the selectivity of sorbents. For example, for a sorbent containing spinel LiTi_2O_4 , the selectivity Li^+/Na^+ increases from 44 to 598 in the pH range 8-12.

When studying sorption from multicomponent solutions, which contain not only Li^+ ions but also other alkali metal ions or hardness ions, it was found that foreign ions reduce Li^+ sorption in the sequence: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Thus, when removing Li^+ ions from water, it is recommended to previously remove the hardness ions that form the least soluble bases.

It was found that the sorption capacity of materials depends on the processing temperature during synthesis, reaching the highest values at temperatures of 400-600 °C (formation of lithium spinel). With a further increase in the processing temperature the condensation of $-\text{OH}$ groups occurs, which leads to a decrease in capacity, as well as decreases the specific surface area.

Sorption isotherms from one-component Li^+ -containing solutions on sorbents containing titanium-manganese spinel are modeled by the Tyomkin equation, which assumes a linear distribution of sorption centers by energy. There is a noticeable tendency to increase the energy heterogeneity of the sorption centers with increasing spinel content. When sorbed from a two-component solution also containing NaCl , the isotherms are modeled by the Freundlich equation, which indicates the exponential distribution of

energetically inhomogeneous sorption centers. Freundlich's exponent is 0.46-0.52 with a spinel content of 40.7-47.8%. At approximately equal content of Na^+ and Li^+ in the solution, the sorption capacity of Li^+ ions reaches 2.2 mmol g^{-1} .

The study of the kinetic parameters of sorption allowed to determine the diffusion of Li^+ ions in the granules of the sorbent as a limiting stage for sorption from solutions of high concentration. As for sorption from dilute solutions, the speed of the process is limited by the formation of ion pairs. The material for which the optimal combination of sorption rate and selectivity is achieved contains 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. The diffusion coefficient of Li^+ ions is $5.88 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, and the molar ratio of Li^+ and Na^+ ions in the sorbent is 8.5. For sorption from seawater, where the ratio of Na^+ and Li^+ ion concentrations is 18000, the same value for spinel-containing sorbents reaches only 4 (sorbent containing 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$), 4.5 (40.7% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$), 4.5 (40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$), 7 (22.2% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 5.7 (13 % LiMn_2O_4).

The processes of regeneration of the obtained materials are also investigated in the work. It is established that complete desorption of Li^+ ions is achieved by regeneration with acid solutions. The sorbents are destroyed in sulfuric and hydrochloric acids, but they are stable in 1 M HNO_3 . The degree of desorption due to the alkaline solution reaches only 40%. It was found that the highest desorption rate is achieved for sorbents with the lowest amount of spinel (23.6% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and 13% LiMn_2O_4). The time required for complete regeneration is 15 and 17 hours, respectively. In the case of a sorbent containing spinel with high content of manganese (40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) complete desorption occurs within 40-41 h at a dosage of sorbent $10\text{-}200 \text{ g dm}^{-3}$ and 1-3 M acid concentration. Investigation of the possibility of cyclic sorption-regeneration without renewal of the regenerating solution showed that the sorbent containing spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ is completely regenerated within 7 cycles, other samples – within 10 cycles. Upon contact with the acid there is no fragmentation of the granules and their morphology does not change.

A method of processing the eluate, which includes its neutralization with ammonia, evaporation and precipitation of lithium carbonate with a solution of K_2CO_3 is proposed.

After separation of the Li_2CO_3 precipitate and evaporation of the mother liquor, a precipitate containing nitrates and carbonates in a molar ratio of 5:1 was obtained, the ratio of K and Na was 3:1. This product can be used as a mineral fertilizer for acid soils.

In addition to the above, it is also proposed to integrate the sorption process into the technological scheme of reverse osmosis desalination of sea water or mine water and to the scheme of electrodialysis desalination of sea water. It is recommended to place the sorbent in the concentration compartments. The sorption capacity of Li^+ and Na^+ ions reaches 0.12 mmol g^{-1} and $0.026 \text{ mmol g}^{-1}$.

Key words: hydrated titanium dioxide, hydrated manganese dioxide, lithium, ion exchange, nanoparticles.

**Список публікацій здобувача за темою дисертації,
в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. **Третяк М.А.**¹ Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как перспективные иониты для извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 15-21.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
2. **Третяк М.О.** Сорбційні властивості нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Прищепка О.А., Василюк С.В., Беляков В.М. // Видавничо-поліграфічний центр Національного університету «Києво-Могилянська академія». Магістеріум. – 2013. – В. 51. Хімічні науки. – С. 50-56.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
3. Рождественська Л. М. Извлечение лития из жидких сред композиционными материалами на основании диоксидов титана и марганца / Рождественська Л. М., **Чабан М. О.**, Пальчик О.В., Беляков В. М. // Ученые записки ТНУ серия «Биология, химия». – 2013. – Том 26, № 4. – С. 372-376.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
4. **Чабан М.О.** Функціональні матеріали на основі гідратованих діоксидів титану та мангану для вилучення йонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Василюк С.Л., Беляков В.М. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55, № 1. – С. 176-181.

¹ Прізвище авторки було змінено

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

5. **M.O. Chaban.** Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **M.O. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, A.V. Palchik, V.M. Belyakov // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 303-308.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

6. **M.A. Chaban.** Characterization of sorption materials containing oxides of multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions / **M.A. Chaban**, A.V. Palchik, L.M. Rozhdestvenska, S.L. Vasilyuk, V.M. Linkov // Water and water purification technologies. Scientific and technical news. - 2016. - № 3 (20). - P. 8-21.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

7. **М.А. Чабан.** Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред / **М.А. Чабан**, Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков // Химия и технология воды. - 2016. - Т.38, № 1 - С. 14-24.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

8. **Chaban, M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **Chaban, M.O.**, Rozhdestvenska, L.M., Palchyk, O.V., Dzyazko Y.S. // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – P. 1037–1045. *Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.*

9. **М.О. Chaban.** Materials based on titanium and manganese oxides for selective recovery of lithium from water sources / **М.О. Chaban**, Y.S. Dzyazko, O.V. Bystryk // Український хімічний журнал. – 2019. – Т. 85, № 2. – С. 88-100.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

10. **М.О. Чабан.** Електроmemбранне вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **М.О. Чабан**, Л.М. Рождественська, Ю.С. Дзязько // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2019. – V. 2. – P. 135-143.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

Публікації,

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Третяк М.А.** Композиционные материалы на основе оксидов многовалентных металлов и Mn (IV) для селективного извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні», 15-16 травня 2012 р. : автореферати доповідей. – Київ, 2012 р. - С. 121-122.
2. **Третяк М.О.** Модифіковані неорганічні йоніти на основі гідратованого діоксиду титану для селективного виділення йонів літію / **Третяк М.О.** // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 29-30 листопада 2012 р.: збірник праць. – Київ, 2012 р. – С. 48-49.
3. **Третяк М.О.** Функціональні композиційні сорбційні та мембранні матеріали на основі оксидів Ti (IV), Mn (IV) для селективного видалення іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л. М. // Чотирнадцята міжнародна конференція

- студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013 р. : збірник тез доповідей. – Київ, 2013 р. - С. 185.
4. **Третяк М.О.** Селективність нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 травня 2013 р. : збірник наукових праць. – Львів, 2013 р. - С. У13.
 5. Рождественська Л. М. Неорганические ионообменники на основании диоксидов титана-марганца как перспективные сорбенты для извлечения ионов лития из жидких сред / Рождественська Л. М., **Третяк М. О.**, Пальчик О.В., Беляков В. М. // Прикладная физико-неорганическая химия: II Международная конференция, 23-26 сентября 2013 : сборник тезисов докладов. – Севастополь, Украина, 2013. – 335 с.
 6. **Чабан М.О.** Селективні до літію неорганічні іонообмінні матеріали на основі оксидів титану-мангану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М. // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» 28-29 листопада 2013 р. : збірник праць. – Київ, 2013 р. – С.96-98.
 7. **Чабан М.А.** Структурні характеристики нових композиційних матеріалів на основі TiO_2 і MnO_2 як фактор забезпечення селективності щодо літію / **Чабан М.А.**, Рождественская Л. Н., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. : тези доповідей. – Одеса, 2014 р. – С. 175.
 8. Rozhdestvenska L.M. Selective composite ion exchangers based on titanium dioxide and manganese dioxide / Rozhdestvenska L.M., **Chaban M.O.**, Belyakov V.M. // Українсько-польська наукова конференція „Мембранні і сорбційні процеси та технології”, 1-3 грудня 2014 р. : збірка доповідей. – Київ, 2014 р. – С. 25-27.
 9. **Чабан М.О.** Селективна сорбція літію новими неорганічними композиційними іонообмінниками на основі оксидів мангану та титану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // V Міжнародна конференція студентів,

- аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9-11 квітня 2014 р. : збірка тез доповідей. – Київ, 2014. – С. 15.
10. **М. О. Чабан.** Структурні особливості нових композиційних сорбційних та мембранних матеріалів на основі оксидів Ti (IV) та Mn (IV) / **М. О. Чабан**, Л.М. Рождественська, В.М. Беляков. // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали», 13-15 травня 2015. : матеріали. – Київ, 2015 р. - С. 72.
 11. L.M. Rozhdestvenska. Lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / L.M. Rozhdestvenska, **M.O. Chaban**, V.M. Belyakov // Колективна монографія «Environmental Protection: from Sorbents to Membranes» - під ред. Н. Кабай, Ю. С. Дзязько, М. Арда, К. О. Каздобіна. – Київ: "АРТ ОК", 2016. – С. 18-22.
 12. **Чабан М.О.** Нові композиційні сорбційні матеріали для селективного видалення іонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 16-17 листопада 2017 : збірник тез доповідей. – Київ, 2017. – С. 38.
 13. **Chaban M.O.** Lithium recovery by selective composite ion-exchange materials based on modified manganese spinel / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S. // III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”, 12-14 December 2017 : book of abstracts. – Kyiv, 2017. - P. 70.
 14. **Chaban M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Palchyk O.V., Dzyazko Y.S. // Abstract book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), 23-26 August 2017 : abstract book. – Chernivtsi, 2017. – P. 704.
 15. **M.O. Chaban.** Electrodeionization of li-containing solutions using ion exchange material based on $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **M.O. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, Y.S.

Dzyazko/ Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» - під ред. Ю. С. Дзязько, Т.В. Пліско, М.О. Чабан. - Київ: "АРТ ОК", 2018. – С. 34-39.

16. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літій-вмісних розчинів з використанням іоніту $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // VIII Український з'їзд з електрохімії, 4-7 червня 2018 : збірка тез доповідей. – Львів, Україна, 2018. – С. 194-196.
17. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літійвмісних розчинів з використанням йоніту $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 30 травня 2019 : збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – С. 12.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1	32
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	32
1.1 Ринок літію	32
1.1.1 Існуючі потреби в літії та перспективи	32
1.1.2. Виробництво літію	34
1.2 Гідратований діоксид титану	35
1.2.1 Структура гідратованого діоксиду титану.....	37
1.2.2 Сорбційні властивості.....	41
1.2 Оксиди мангану	44
1.3.1 Структура оксидів мангану.....	45
1.3.2. Синтез іонітів на основі оксидів мангану	47
1.3.3 Сорбційні властивості оксидів мангану.....	48
1.3.4 Поглинання йонів металів оксидами шпінельного типу.....	49
1.3 Висновки до Розділу 1 та постановка задач	51
РОЗДІЛ 2	53
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	53
2.1 Реактиви і матеріали	53
2.2 Синтез ГДТ, ГДМ та їх композитів	53
2.2.1 Регулювання вмісту нанореакторів у ГДТ.....	53
2.2.2 Золь нерозчинних гідроксокомплексів титану	55
2.2.3 Макропористий ГДТ – гідротермальний синтез	56

	19
2.2.4 Гідратований діоксид мангану	56
2.3 Композити на основі TiO_2, які містять літієву шпінель	56
2.3.1 Сорбенти, які містять титанову шпінель	57
2.3.2 Сорбенти, які містять літій-титан-марганцеву шпінель.....	57
2.4. Фізико-хімічні методи досліджень	58
2.4.1. Хімічний аналіз	58
2.4.2 Візуалізація гранул та дослідження їх механічної міцності	58
2.4.3 Скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія.....	59
2.4.4 Диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, ІЧ та ЯМР спектроскопія	60
2.4.5 Електропровідність іонів	61
2.5 Вивчення сорбції	61
2.5.1 Потенціометричне титрування	61
2.5.2 Ізотерми сорбції та швидкість сорбції і десорбції.....	62
2.5.3. Електромембранне вилучення.....	64
2.6 Висновки до розділу 2	66
РОЗДІЛ 3	67
СКЛАД, СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ	67
3.1 Вплив умов сушіння на морфологію ГДТ	67
3.2 Вплив умов сушіння на вміст нанореакторів у ГДТ та його гранулометричний склад	71
3.3 Макропористий ГДТ.....	75
3.4 Трансформація водневих форм ксерогелів ГДТ при термообробці	77
3.5 Утворення літійвмісної фази у діоксиді титану	79

3.6. Композиційні сорбенти на основі TiO_2, що містять марганцеву шпінель	86
3.7 Титан-марганцеві сорбенти	91
3.7.1 Вплив температури на фазовий склад сорбентів	91
3.7.2 Вплив вихідного складу ГДТМ на склад шпінельвмісних сорбентів	96
3.7.3 Пориста структура шпінельвмісних сорбентів	98
3.8 Висновки до розділу 3	102
РОЗДІЛ 4	104
СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ	104
4.1. Сорбція іонів Li^+ зразками на основі TiO_2	104
4.2. Вплив одно- та двозарядних іонів на сорбцію іонів Li^+ зразками на основі TiO_2	111
4.3. Сорбційні властивості нанокompозитів на основі анатазу, які містять шпінель LiMn_2O_4	119
4.4. Сорбція іонів Li^+ на титан-марганцевих сорбентах, які містять шпінель, синтезовану у нанореакторах	121
4.4.1. Сорбція іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів. Вплив складу сорбентів	121
4.4.2. Вплив кислотності розчину на сорбцію іонів Li^+ та Na^+ з однокомпонентних розчинів	126
4.4.3 Сорбція іонів Li^+ з двох- та багатокомпонентних розчинів	130
4.5. Швидкість сорбції іонів Li^+. Вплив складу сорбенту та концентрації розчину	135
4.6 Висновки до розділу 4	140
РОЗДІЛ 5	143

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЛІТІЙСЕЛЕКТИВНИХ СОРБЕНТІВ	143
5.1 Регенерація Li-заміщених форм сорбентів у статичних умовах. Вплив реагенту	143
5.2 Швидкість регенерації Li-заміщених форм сорбентів у статичних умовах. Вплив дозування сорбенту та концентрації кислоти.....	146
5.3 Багаторазове використання сорбентів.....	152
5.4. Осадження Li_2CO_3 та утилізація концентрату. Інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до процесу опріснення води.....	157
5.5. Інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до електродіалізу	161
5.6 Висновки до розділу 5	167
ВИСНОВКИ.....	170
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	173
ДОДАТКИ.....	188

ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

Латинські символи

Символ	Величина	Розмірність
A	ємність сорбенту	ммоль г ⁻¹ або моль м ⁻³
A_0	вихідна ємність сорбенту	ммоль г ⁻¹ або моль м ⁻³
A_1	сорбційна ємність у першому циклі	ммоль г ⁻¹ або моль м ⁻³
A_∞	рівноважна сорбційна ємність	ммоль г ⁻¹ або моль м ⁻³
b	константа рівняння Тьомкіна	г ммоль ⁻¹
C	Концентрація елюату	моль дм ⁻³
C_{inl}	концентрація на вході колонки	моль дм ⁻³
C_{outl}	концентрація на виході колонки	моль дм ⁻³
$\bar{C}$	концентрація рухливих носіїв заряду	моль дм ⁻³
D	коефіцієнт дифузії	м ² с ⁻¹
d	діаметр гранул	м
F	стала Фарадея	Кл моль ⁻¹
f	частота	Гц
i	густина струму	А м ⁻²
k	константа рівняння Фрейндліха	ммоль г ⁻¹
K_s	коефіцієнт селективності	безрозмірний

K_{Li}^{Na}	коефіцієнт селективності щодо літію відносно натрію	безрозмірний
l	відстань між електродами	См
m	маса	кг
N	потік	моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$
n	константа рівняння Фрейндліха	безрозмірна
	кількість іонів	моль
n_i	кількість гранул певного розміру	шт
P	тиск пари	Па
P_s	тиск насиченої пари	Па
r	радіус	нм або $\text{\AA}$
S	площа	см^2
$\bar{u}$	рухливість іонів	$\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$
V	об'єм	см^3
V_{nr}	об'єм нанореакторів	см^3
V_c	об'єм сорбенту	см^3
W_i	доля гранул певного розміру	безрозмірна
Y'	дійсна складова адмітансу	Ом^{-1}
z	зарядове число	безрозмірне

Грецькі символи

Символ	Величина	Розмірність
$\alpha_{\text{макс}}$	ємність при насиченні всіх сорбційних центрів	ммоль г ⁻¹ або моль м ⁻³
θ	кут ковзання – додатковий до кута падіння	град
$\bar{\kappa}$	електропровідність	Ом ⁻¹ м ⁻¹
τ	час досягнення рівноваги	год
$\tau_{0,5}$	час напівобміну	год

Скорочення

АМ – аніонообмінна мембрана

ВС – вихід за струмом

ГДК – гранично допустима концентрація

ГДМ – гідратований діоксид мангану

ГДТ – гідратований діоксид титану

ГДТМ – гідратований діоксид титану-мангану

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

КМ – катіонообмінна мембрана

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ТНЗ – точка нульового заряду

СД – ступінь десорбції

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ЯМР – ядерно-магнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність теми. Літій та його сполуки використовуються для виробництва сплавів, термоелектричних, оптичних та лазерних матеріалів, а також у медицині, металургії та піротехніці. У даний час основна увага приділяється використанню літію в хімічних джерелах струму: наразі об'єм світового ринку літій-іонних акумуляторів становить \$1.36 млрд. Попит на цей метал у 2020 році прогнозується на рівні 20 000 тонн у перерахунку на карбонат літію. Літій у значних кількостях міститься у воді соляних озер та у деяких мінералах, наприклад, сподумені, петаліті, амблігоніті. Іншими джерелами літію є акумулятори – наразі технології їх переробки знаходяться у стадії розробки. Розробка родовищ та вилучення літію з первинних та вторинних ресурсів пов'язані з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засоленням джерел прісної води, її великими витратами та забрудненням розчинними сполуками літію (ГДК для іонів Li^+ становить 0.03 мг дм^{-3}) та іншими токсичними домішками.

Морська вода та шахтні води розглядаються як альтернативні джерела літію, незважаючи на низький вміст іонів цього металу ($0.1\text{-}0.2 \text{ мг дм}^{-3}$). У цьому випадку найбільш доцільним є застосування сорбційних методів із використанням літійселективних сорбентів. Серед таких сорбентів найбільш відомими є неорганічні, такі як титанати та манганіти літію, попередньо переведені у Н-форму. Їх отримують екологічно чистими методами, використовуючи доступну і недорогу сировину, синтез не є трудомістким і не потребує особливо небезпечних речовин. На жаль, такі сорбенти можуть бути отримані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку що унеможлиблює їх використання у сорбційних колонах.

Отже, виникає проблема створення сорбентів, які, поряд зі значною ємністю та високою селективністю до іонів Li^+ , характеризуються ще й крупнодисперсністю. Рішенням проблеми може бути створення композитів, що містять титанову та титан-марганцеву шпінель, а також зв'язуючу складову, яка теж сорбує іони Li^+ . Невирішеною є задача встановлення закономірностей сорбції іонів

Li^+ з багатокомпонентних розчинів та регенерації сорбентів, відсутня інформація щодо переробки розчинів, які утворюються при десорбції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано в рамках науково-дослідних робіт: «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0118U003903, 2017-2020 рр.), а також конкурсних тематик "«Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (№ державної реєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.), «Електромембранні процеси за участю неорганічних та органо-неорганічних йонообмінних матеріалів для вилучення токсичних йонів важких металів з розчинів природного та техногенного походження» (№ Держреєстрації 0110U00534, 2010-2015 рр., програма НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища). Мета роботи полягала у наданні оксидним сорбентам комплексу функціональних властивостей: високої ємності і селективності по відношенню до іонів Li^+ у поєднанні з крупнодисперсністю, та встановленні впливу на ці властивості вмісту титанової та марганцевої шпінелі.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

- розробити метод спрямованого формування пористої структури оксидів титану і мангану для утворення реакторів, де відбувається синтез шпінелі;

- виробити спосіб армування наночастинок попередньо сформованої шпінелі оксидом титану;
- визначити фазовий склад та розмір первісних частинок у титанових та титано-марганцевих сорбентах;
- дослідити сорбційні властивості наноструктурних композитів, зокрема виявити вплив іонів лужних металів та іонів жорсткості на сорбцію іонів Li^+ ;
- вивчити закономірності десорбції іонів Li^+ та хімічну стійкість сорбентів у регенеруючих розчинах, розглянути можливість багаторазової сорбції-регенерації;
- розробити метод переробки концентрату, який утворюється після регенерації, розглянути способи інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до опріснення морської води.

Об'єкт дослідження: склад і пориста структура аморфних та кристалічних оксидних сорбентів, закономірності сорбції іонів Li^+ з одно- та багатокомпонентних розчинів на цих матеріалах, регенерації сорбентів, переробка літій-вмісного концентрату.

Предмет дослідження: гідратовані діоксиди титану та титану-мангану, нанокompозити на основі кристалічного TiO_2 , які містять літій-титанову та літій-титан-марганцеву шпінель.

Методи дослідження: для вивчення складу сорбентів застосовано методи хімічного, рентгенофазового, термогравіметричного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Для вивчення пористої структури використано метод низькотемпературної адсорбції азоту. Морфологію нанокompозитів вивчали методами трансмісійної та сканувальної мікроскопії, а стан іонів Li^+ у сорбентах – методом ЯМР ^6Li спектроскопії. Для дослідження електропровідності насипного шару сорбентів використовували метод імпедансної спектроскопії. Метод потенціометричного титрування застосовано для досліджень

сорбційних властивостей композитів, склад розчинів визначали методами атомно-абсорбційної спектрометрії та полум'яно-фотометричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів: їх утворення відбувається при перебігу окисно-відновної взаємодії між TiCl_4 та KMnO_4 ;

- Застосовано підхід до отримання нанокompозитів TiO_2 (зв'язуюче) з попередньо сформованою шпінеллю LiMn_2O_4 (селективна складова), який полягає в осадженні сорбенту із суспензії шпінелі у золі нерозчинних гідроксокомплексів титану. Визначено вміст у композитах селективної складової (13 %), за якого досягається крупнодисперсність сорбенту з однієї сторони та значна ємність за іонами Li^+ (1.8 ммоль г^{-1}) – з іншої. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти;

- Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів гідратованого оксиду титану, який передбачає взаємодію луку з оксидами при підвищеній температурі. При цьому утворюється шпінель (селективна складова) та анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Ці модифікації TiO_2 є зв'язуючим, який забезпечує крупнодисперсність гранул (1-1.5 мм) ;

- Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. Вміст шпінелі варіює від 22 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) до 40.9 ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при pH 7-8;

- Показано, що сорбція іонів Li^+ композитами спричинена інтеркаляцією до шпінелі та адсорбцією на нанокристалітах, а вилучення з розчинів іонів Na^+ –

тільки адсорбцією. Адсорбція відбувається за іонообмінним механізмом і частково супроводжується утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. При цьому протиіони вже не беруть участь в обміні, а залежність електропровідності сорбенту від їх концентрації є нелінійною. Утворення зазначених пар є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та обумовлює енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна;

- При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li-вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25;

- Встановлено, що в залежності від вмісту шпінелі у сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-41 год, а швидкість сорбції іонів Li^+ та швидкість регенерації сорбентів описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримано крупнодисперсні матеріали для вилучення іонів Li^+ з морської води, такі сорбенти можуть бути застосовані для наповнення сорбційних колон. Показано, що сорбенти є хімічно стійкими до дії регенеруючого розчину – їх можна використовувати багаторазово, а розчин – протягом 7-10 циклів сорбції-десорбції для досягнення максимальної концентрації іонів Li^+ . Розроблено спосіб переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів – кінцевими продуктами є Li_2CO_3 , а також суміші солей нітратів і карбонатів K та Na. Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотноосмотичного опріснення морської води. Іншим шляхом є поєднання сорбції та електродіалізу. На відміну від відомих

електродеіонізаційних процесів, запропоновано розташування сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату. При цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті досягає 4.8.

Підходи, які полягають у поєднанні деіонізації води та вилученні іонів Li^+ , можна застосувати й до знесолення шахтних вод та до очищення стоків, які утворюються при переробці літійвмісних мінералів та утилізації літій-іонних акумуляторів.

Особистий внесок здобувача полягав у проведенні експериментальних досліджень, обробці та систематизації результатів, написанні статей та тез доповідей. Стратегія досліджень розроблялася науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н., проф. В. В. Бєляковим. Формулювання мети та задач досліджень здійснювалося спільно з к.х.н. Л.М. Рождественською, к.х.н. О.В. Пальчиком та д.х.н., ст.н.с. Ю.С. Дзязько. Зразки синтезували спільно з к.х.н. О.В. Пальчиком, к.х.н. Л.М. Рождественською та к.х.н. С.Л. Василюком. Дослідження із застосуванням рентгенофазового аналізу проводили за участі д.х.н., проф. В. Г. Ільїна. (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського), із використанням цього методу, ІЧ спектроскопії та термогравіметрії – за участю к.х.н., ст.н.с. О.Г. Дзязько (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка). Вивчення зразків методом ЯМР спектроскопії проводили за сприяння к. х. н., ст. н. с. В. В. Трачевського (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), методами електронної мікроскопії – проф. В. М. Лінкова (Університет Вестерн-Кейп, ПАР). Дисертантка висловлює щиру подяку всім співавторам робіт.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи було представлено на наукових конференціях: «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 15-16 травня 2012 р), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 29-30 листопада 2012 р.), «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 15-17 травня 2013 р.), «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 26-29 травня 2013 р.), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (28-29 листопада 2013

р.), Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса 7-11 вересня 2014 р.), „Мембранні і сорбційні процеси та технології” (Київ, 1-3 грудня 2014 р.), V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р.), «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (Київ, 2015 р.), III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Київ, 2017 р.), Nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (Чернівці, 2017 р.), «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 року), конференції молодих вчених Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (2017 р., 2019 р.).

Публікації. Результати, які представлені в дисертації, викладені в 27 наукових публікаціях, серед яких 10 статей у фахових виданнях (з них 3 індексуються у міжнародних наукометричних базах) та 17 тез доповідей.

Структура та об’єм роботи. Дисертація, яку викладено на 194 сторінках, включає вступ, п'ять розділів, висновки та список цитованих джерел (141 найменування) та два додатки. Об’єм основної частини, яка містить 63 рисунки та 22 таблиці, становить 148 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Ринок літію

Кількість високотехнологічних та альтернативних енергетичних продуктів, які розробляються та використовуються, постійно збільшується, особливо в галузі інформаційних, комунікаційних технологій, енергетики та мобільності [1]. Таке зростання сприяє попиту на метали, які раніше мали обмежений спектр застосування.

Більшість цих технологічних металів є геохімічно рідкісними, їхня середня масова концентрація в земній корі становить менше 0,01% [2]. Через їхню роль для сучасних технологій вчені почали шукати джерела для видобутку таких металів [3].

Деякі з проведених досліджень визначили, що видобуток технологічних металів є багатофакторним завданням, яке, серед іншого, залежить від навколишнього середовища. Наприклад, оскільки розвиток шахт впливає на якість повітря, води та ґрунту, держави часто починають захищати довкілля, гальмуючи видобуток металів. Технологічні інновації допомагають задовільнити зростаючі потреби, але існує точка зору, що негативні наслідки неунікні [4].

Для того, щоб визначити, наскільки значні ці впливи з соціальної точки зору, необхідно врахувати, в яких продуктах використовуються ці метали та які процеси можуть забезпечити. Значні витрати на ресурси можуть бути виправдані, якщо використання металу може замінити менш ефективну технологію, при використанні якої користь для навколишнього середовища переважить витрати на видобуток.

1.1.1 Існуючі потреби в літії та перспективи

Літій є електрохімічно активним, має найвище значення окисно-відновного потенціалу та найвищу питому теплоємність серед твердих матеріалів, що робить його ключовим елементом сучасної революції електромобілів.

На сьогодні літієві батареї є доступними та ефективними, тож об'єми їхнього застосування постійно зростають, складаючи зараз близько 37% від всього ринку акумуляторів [5, 6].

Крім потреби у невеликих акумуляторах для телефонів, комп'ютерів та іншої безпроводної техніки, існує необхідність у великих літієвих батареях для гібридних та електричних транспортних засобів, для сонячних і вітряних електростанцій [7]. Через співвідношення заряду до маси літій є незамінним для створення великих, але легких, акумуляторів. Передбачається довготривале домінування хімії літієвих акумуляторів, що робить літій одним із найважливіших елементів розвитку електромобілів як у короткостроковому, так і в довгостроковому періодах [8].

Літій - це лише невелика частина літієвого акумулятора: 39 грам карбонату літію на кілограм кінцевої батареї, що дорівнює 12 кг карбонату літію на транспортний засіб з 300 кг акумулятора. Кількість літію, необхідного для виробництва акумуляторів, збільшується більш ніж на 20% щороку і, як передбачається, продовжить зростати в найближчі роки [9]. Однак ринок літію не обмежується виробництвом акумуляторів – батареї є найбільшою категорією споживання літію, оскільки вони використовуються в електроніці, але літій застосовують також у керамічній та скляній промисловості (32 %), мастильних матеріалах (9 %), обробці повітря (5 %), металургії (5 %) та виробництві полімерів та алюмінію (5 %) [10, 11].

Сьогодні 35% світового виробництва літію забезпечує потреби у літій-іонних акумуляторах, але прогнозується зростання до 66% до 2025 р [12]. Останніми роками обсяг виробництва літію майже не змінюється, і, з точки зору витрачених матеріалів, менше одного відсотка літію переробляється для повторного використання [13]. Попит на літій щороку зростає на 5-7% і продовжить зростати тими ж темпами ще протягом десятиліття. Це не враховує можливого збільшення виробництва гібридних та електромобілів [14].

1.1.2. Виробництво літію

Земна кора містить близько 0,007 % літію не в чистому вигляді, його незначні концентрації містяться практично у всіх вулканічних породах та у водах мінеральних джерел, морській воді та океанах [15]. Існує понад 20 мінералів, які містять літій, але лише чотири з них (лепідоліт, сподумен, петаліт та амбігоніт) мають вміст, достатній для комерційного інтересу, з яких найважливішою рудою для літієвої промисловості є сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [16]. У промисловості літій отримують у вигляді карбонату, гідроксиду, хлориду, броміду та бутилату. Більшість літію видобувається влітку з розсолів або морської води у вигляді концентрованого карбонату. Розсоли із земної кори, що називаються континентальними/підземними розсолами, є основним джерелом виробництва карбонату літію [17].

Активні вилучення літію з природних розсолів відомі в Чилі, Аргентині, США та Китаї. Всі процеси базуються на випаровуванні під сонцем для концентрації розсолу, іноді в поєднанні з осаджувачами або сорбентами на основі оксиду алюмінію для селективного відновлення літію [8]. Найбільший виробник літієвих матеріалів SQM працює з розсолами Салар-де-Атакама в Чилі, в яких початкова концентрація літію становить 0,15 %. Використання сонячної енергії для випаровування є дуже важливим аспектом у зменшенні енергетичних потреб підприємства, крім того, продуктивність виробництва залежить від топографічних умов (середня температура, вітер, вологість) та складу розсолу (початковий вміст літію та інших елементів, зокрема магнію, який утворює гігроскопічні солі та утримує порцію літій- що містить розсіл) [18, 19].

Розробка родовищ руд ведеться в Австралії (Талісон - найбільший виробник), Бразилії, Канаді, Китаї, Португалії та Зімбабве. Літій міститься у багатьох корисних копалинах, але комерційно цікавими є лише сподуменові або петалітові руди [20]. Концентрати руди, що містять оксид літію, застосовуються переважно у скляній та керамічній промисловості і не перетворюються на карбонат літію, оскільки отримання карбонату з розсолів є значно дешевшим [21].

Проблема отримання літію з морської води розглядається з 1970 року [22], коли передбачалося, що термоядерні установки значно збільшать попит на літій, але через позитивні перспективи літій-іонних акумуляторів проблема знову стала актуальною. Морська вода є привабливим джерелом літію, оскільки загальний вміст літію в ній становить близько $2,4 \cdot 10^{11}$ т. Однак середня концентрація літію становить 0,173 мг/л, що приблизно в 10 тис разів менше, ніж у розсолах [23].

Було запропоновано поєднувати випаровування сонячної енергії, іонний обмін та розведення хлориду літію [24]. Останні дослідження зосереджуються на методах іонного обміну, зокрема, на адсорбентах на основі оксиду марганцю через його високу селективність до іонів літію.

Однак на сьогодні існування реальних виробництв, які б використовували ці технології, невідомі [25].

При ефективності 20 % і концентрації 0,173 мг/л для отримання 1 кг карбонату літію необхідно обробити 5430 м^3 морської води. Для задоволення поточних потреб лише у морській воді, необхідно переробляти $3,7 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$ води на рік [26].

За оцінками, літій із розсолів покриває лише 0,49-1,37 % потреб у літєвих батареях, тоді як виробництво літію з морської води може покрити 32-82 % потреб [18].

З проведених розрахунків можна зробити висновок, що витрати на виробництво літію не будуть подолані за рахунок переваг електродвигунів для навколишнього середовища, якщо морська вода не буде використана як джерело літію.

1.2 Гідратований діоксид титану

Більшість амфотерних оксидів та гідроксидів є амфотерними іонообмінниками, що мають як катіонообмінні, так і аніонообмінні властивості [27]. Такі матеріали представляють науковий інтерес у зв'язку з вивченням

поведінки фрагментів поділу, викидом радіоактивних ізотопів, знезараженням стічних вод від радіохімічної промисловості, дослідженнями в галузі радіохроматографії та концентрації мікрочастинок радіоактивних елементів [28].

Неорганічні іоніти мають ряд переваг перед синтетичними смолами, оскільки останні в більшості випадків руйнуються в розчинах при температурі понад 150 °С, а також є нестійкими до агресивних середовищ та випромінювання, на відміну від неорганічних іонітів [29].

Синтез таких іонітів як амфотерні оксиди та гідроксиди, є досить простим, їх вартість на одиницю потужності в більшості випадків значно нижча, ніж вартість органічних смол [30].

Основним недоліком таких матеріалів є їх низька сорбційна здатність порівняно з синтетичними смолами [31]. Більше того, амфотерні оксиди та гідроксиди розчиняються в концентрованих розчинах кислот та лугів, що унеможливило їх використання в процесах зі значною зміною концентрації іонів водню. Однак, якщо іонообмінник має структуру полімерної сітки, він практично стабільний у будь-якому діапазоні рН [32].

При раціональному використанні аніоно- і катіонообмінних властивостей гідроксидів та оксидів на поверхню може бути внесена певна кількість домішок, що впливатиме на сорбційні властивості [33, 34].

Відомо, що властивості твердих тіл визначаються не тільки хімічним складом, але й особливостями їх будови, тому нові твердофазні матеріали, в принципі, можуть бути створені як шляхом використання нових хімічних композицій, так і шляхом розробки нових виробничих процесів, що дозволяють змінювати структурні властивості, залежні від дефектів електронної та кристалічної структур [35].

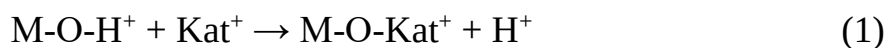
При дослідженні властивостей гідратованого діоксиду титану було виявлено значний вплив води у його складі [36]. При дослідженні таких речовин з метою їх практичного використання одним із ключових питань є визначення киснево-водних груп, а також їх кількісне співвідношення та взаємодія з іонами [37, 38].

1.2.1 Структура гідратованого діоксиду титану

При систематичному вивченні іонообмінної сорбції катіонів одно- та двовалентних металів з різними дисперсними модифікаціями титану (рутил, анатаз, аморфний) було показано, що для гідратованого діоксиду титану властиві три типи сорбційних центрів з різною кислотністю ($pK_1=6-8$, $pK_2=9,8-10$, $pK_3=11-12$), які послідовно заповнюються сорбованими іонами, коли кислотність розчину знижується [39]. Відсутність сорбційних центрів першого типу в рутилі визначає його істотну відмінність від інших модифікацій гідратованого діоксиду титану. Селективність сорбції, яка спостерігається головним чином на першій стадії обміну, виражається в переважній сорбції як малих (Li^+), так і великих (K^+) і близьких за розміром (Ba^{2+}) катіонів. У той же час, іони середнього розміру (Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) практично не адсорбуються. Селективна сорбція зростає зі зростанням температури [40-42]. Ці результати можна пояснити тим, що, по-перше, поверхня діоксиду титану утворена валентноненасиченими атомами кисню. Враховуючи, що координаційне число кисню в кристалічних модифікаціях цього оксиду дорівнює трьом, то, відповідно до правила Полінга, некомпенсований заряд цих атомів, залежно від ступеня координації з боку підложки атомами титану, може змінюватись і дорівнювати числу, кратному трьом – $2/3$ і $-4/3$ (для випадків координації з боку матриці двома та одним атомами титану відповідно). Іони водню нейтралізують поверхневий заряд, утворюючи на поверхні функціональне угруповання, що складається з гідроксильної та мостової груп [43]. По-друге, у поверхневому шарі частинок гідроксиду титану є порожнини, утворені атомами кисню, які є як валентними, так і ненасиченими з боку матриці. Розміри цих атомів дискретні і визначаються методом упаковки порожнини, що утворює атоми (тетраedr, октаedr, куб тощо). Різні порожнини можуть бути сусідніми, розділеними спільними для них атомами кисню [44]. По-третє, сорбція катіону в порожнині може відбуватися без попередньої дисоціації функціональних груп і енергетично визначається можливістю заміни гідратної оболонки іона

«сольватуючими» атомами кисню порожнини з подальшим переміщенням іонів водню, подібно до процесу утворення поверхневих титанатів [45].

Така структура поверхні гідратованого діоксиду титану може пояснити переважну сорбцію іонів літію та калію анатазом та аморфним діоксидом титану при низьких значеннях рН (рК близько 7) наявністю структурної відповідності між поглинутим іоном та центром сорбції - порожниною, утвореною атомами кисню [46]. У той же час, враховуючи близькість розмірів катіонів калію та барію, стає зрозумілою причина подібності їх сорбційної поведінки. Взаємодія катіону в порожнині з електродонорними атомами кисню, що при цьому виникає, призводить до зростання енергії взаємодії катіон-порожнина за рахунок збільшення ковалентної складової. Саме зростання долі ковалентного внеску в енергію взаємодії, з одного боку, і різниця в енергіях гідратації і «сольватації» порожниною катіона, з іншого, призводить до зсуву праворуч рівноваги іонообмінної реакції



і визначає помітну різницю в кислотності центрів сорбції при поглинанні йонів лужних і лужноземельних металів (перший етап обміну).

На другій стадії, що включає попередню дисоціацію функціональних гідроксильних груп, що не входять до порожнин, не спостерігається помітної різниці в кислотності центрів адсорбції залежно від типу катіону.

Третя стадія обміну, найбільш виражена для аморфного гідроксиду титану, очевидно, пов'язана з містковими групами, кількість яких в аморфній модифікації має бути значно більшою, тому що утворення гідроксиду титану відбувається на етапі полімеризації поліядерних комплексів, з'єднаних містковими групами [47-50].

Аналіз кристалохімічних особливостей структури досліджуваних модифікацій гідроксиду титану показує, що в поверхневому шарі кристалітів є порожнини, утворені різними комбінаціями октаедрів $[\text{TiO}_6]$ - основної структурної одиниці ґратки, де поглинені катіони можуть бути розташовані. Розглядаючи розташування атомів кисню на гранях, можна виділити три типи порожнин: для

анатазу це викривлений тетраедр (атоми кисню 1-4), октаедрична порожнина (5-9) та викривлений куб (6-13). На поверхні розглянутої грані рутилу можна виділити лише два типи порожнин – чотиригранну (1-4) та восьмигранну (5-9). Для аморфних модифікацій гідратованого діоксиду титану можлива наявність усіх типів порожнин на гранях кристалічних модифікацій. Це дає підстави вважати, що місцем локалізації катіонів літію на першій стадії можуть бути чотиригранні порожнини, а для катіонів калію - кубічні, відсутність яких у рутилі пояснює різницю сорбції цих катіонів порівняно з анатазом. Різниця в поглинанні Li^+ цими модифікаціями гідратованого діоксиду титану пов'язана з геометричними розмірами чотиригранних порожнин, які менші в анатазі через різницю в довжині зв'язків Ti-O. Наявні на поверхні всіх модифікацій діоксиду титану октаедричні порожнини при поглинанні йонів лужних та лужноземельних металів не заповнюються через різницю в розмірах [50-52].

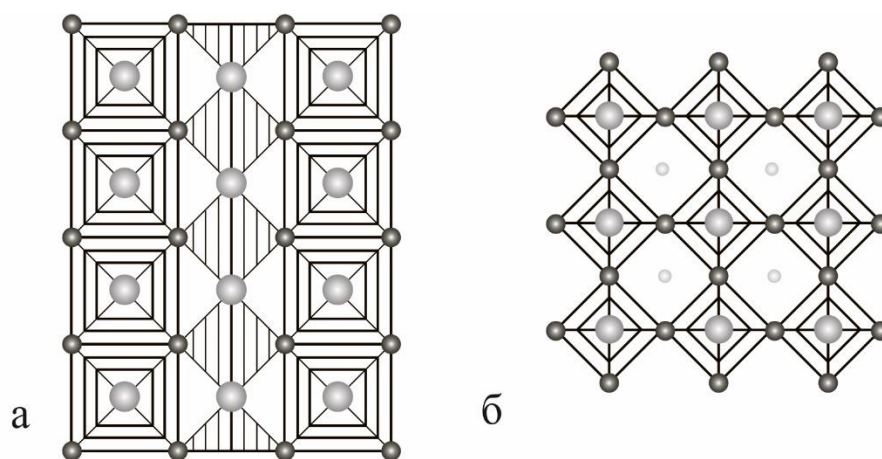


Рисунок 1 – Схематичне зображення кристалографічних граней рутилу (а) та анатазу (б) з атомами кисню: $\circ$ - під, $\bullet$ - на та $\bullet$ - над площиною зображення.

Відома з літератури здатність гідратованого діоксиду титану селективно поглинати йони перехідних металів, середні йонні радіуси яких знаходяться в проміжку між розмірами катіонів літію і калію, з одного боку, та наявність на його поверхні октаедричних порожнин з розмірами, проміжними між тетраедричними і кубічними, з іншого боку, дозволяють припускати, що саме вони є центрами сорбції катіонів d-металів [45].

Запропонована структура центрів сорбції гідратованого діоксиду титану передбачає інгібування при одночасній сорбції йонів, що селективно поглинаються. Сумарна величина сорбції з бінарних розчинів, що містять йони літію та калію, значно нижча відповідних величин з однокомпонентних розчинів [53]. Наявність Na^+ в розчинах з Li^+ практично не позначається на сорбції останнього, проте зворотній вплив дуже значний: за наявності Li^+ або K^+ сорбція Na^+ значно знижується. Механізм такої взаємодії можна пояснити, якщо зобразити поверхню у вигляді заряджених порожнин, розмір яких відповідає Li^+ та K^+ . В такому випадку при сорбції з однокомпонентних розчинів певна ділянка поверхні здатна поглинати вдвічі більшу кількість одного йону, ніж коли розчин двокомпонентний [54]. Проте поверхня діоксиду титану не містить порожнин відповідних розміру катіону натрію, тому при сорбції з багатокомпонентного розчину, до складу якого входять катіони літію або калію, сорбція натрію практично відсутня [55].

Основним способом отримання діоксиду титану є гідроліз різних його солей. При низьких значеннях рН первинними продуктами є солі змінного складу. При вищих рН утворюються гідратовані форми діоксиду титану, вміст молекул води в яких залежить від умов старіння і сушки [56]. Свіжоосаджений діоксид титану має високу адсорбційну здатність як до катіонів, так і до аніонів. Отриманий гель є непористими частинками розміром 30-60Å, що агрегуються в ланцюги чи грона. Питома поверхня гелю складає 250-500 м²/г залежно від умов осадження [57]. Під час термічної обробки гелів відбувається їх кристалізація з утворенням безводного TiO_2 . Залежно від температури прожарювання, можливі поліморфні перетворення ГДТ в анатаз, рутил чи брукіт, що супроводжуються зміною питомої поверхні і пористої структури. Так, при температурі нижче 600 °C йде процес кристалізації з утворенням анатазу практично при незмінних значеннях об'єму пор та питомої поверхні. При більш високих температурах спостерігається перехід анатазу в рутил, що супроводжується різким зменшенням об'єму пор та питомої поверхні. На температуру поліморфного перетворення можуть впливати і мінеральні

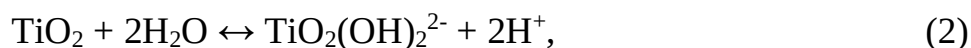
домішки [58]. Останнім часом все більше поширюється золь-гель метод отримання діоксиду титану, що дозволяє отримувати нанорозмірні частинки діоксиду титану із заданими структурою та властивостями. Формування сферичних гранул гелів відбувається внаслідок лужної коагуляції диспергованих частинок гідрозолу [59]. Інший спосіб отримання гідрогелів – через стадію об’ємної нейтралізації надлишкової кислотності вихідного розчину солі багатовалентного металу аміаком [60].

1.2.2 Сорбційні властивості

Відповідно до [61] діоксид титану виявляє аніонообмінні властивості в кислих та нейтральних розчинах та катіонообмінні властивості в лужних розчинах. Наявність таких амфотерних властивостей пояснюється гідролізом цього оксиду з утворенням поверхневого шару гідроксиду та його дисоціацією у двох напрямках з утворенням функціональних груп H^+ та OH^- , здатних до обміну.

Колоїдний діоксид титану вважається сорбентом, здатним до молекулярної сорбції солей та кислот, і зазначається, що сорбція нейтральних солей незначна порівняно з сорбцією кислот. Було встановлено, що із суміші двох кислот – сірчаної та соляної – переважно адсорбується сірчана кислота. При значній рівноважній концентрації сульфату натрію (сірчана кислота утворюється при взаємодії соляної кислоти, що містить золу та сульфат натрію) залежність сорбції іонів сульфату від рН розчину лінійна [45].

Діоксид титану має катіонообмінні властивості, у воді гідролізується за реакцією



де іони водню забезпечують здатність до катіонного обміну [62].

На іонообмінні властивості амфотерних оксидів та гідроксидів зазвичай впливають два фактори. По-перше, склад та будова сорбенту. Наявні домішки можуть різко змінювати ємність та селективність іонообмінника [63-65]. Будова

сорбенту також має вплив на вибірковість сорбції – кристалічні іоніти мають значно вищу вибірковість порівняно з аморфними. Другим фактором є параметри розчину, найважливіший з яких – концентрація іонів водню. Оскільки більшість іонообмінників є слабкими основами і слабкими кислотами, ця залежність дуже помітна [66-68].

Закономірності іонного обміну на амфотерних оксидах та гідроксидах можна пояснити з точки зору двох можливих механізмів. У першому механізмі функціональними групами, здатними до обміну, є групи H^+ та OH^- на поверхні або в об'ємі оксиду та гідроксиду. У цьому випадку обмінна сорбція зазвичай сильно залежить від рН розчину, оскільки реакція дисоціації кислотного або основного типу з переходом протонів або гідроксильних іонів у зовнішню частину подвійного електричного шару визначається насамперед рН розчину [61].

Другий механізм іонного обміну стосується матеріалів з домішками, здатними до сорбції. Домішки можуть бути попередньо присутні в сорбенті або утворюватись при контакті матеріалу з розчином. В цьому випадку амфотерний оксид чи гідроксид виконує функцію жорсткого скелету з фіксованими групами, здатними до обміну. Залежно від характеру функціональних груп ці сорбенти можуть бути слабкими чи сильними іонообмінниками. Часто такі іонообмінники мають більшу ємність, ніж чисті оксиди і гідроксиди [69].

Літературні дані свідчать, що на амфотерних оксидах і гідроксидах можливі наступні сорбційні процеси [70-73]:

- іонний обмін в первинному шарі з потенціалвизначними йонами (катіони в кислому, аніони в лужному середовищі),
- іонний обмін в зовнішньому шарі (аніонний в кислому, катіонний в лужному середовищі),
- одночасний аніонний і катіонний обмін в зовнішньому шарі (поблизу ізоелектричної точки),
- хімічна сорбція в кислому середовищі з утворенням основних солей та інших поверхневих сполук,

- хімічна сорбція в лужному середовищі з утворенням алюмінатів, феритів, цинкатів та інших сполук,
- молекулярна сорбція при великих концентраціях електроліту та близьких до нейтральних рН,
- обмін катіонів та аніонів в молекулах, що сорбовані за типом молекулярної сорбції на катіони та аніони розчину,
- одночасна сорбція аніонів з багатозарядними катіонами та катіонів з багатозарядними аніонами, пов'язана з перезарядкою поверхні.

Згідно з дослідженнями [74], адсорбція двозарядних катіонів металів на поверхні оксидів і гідроксидів з розчинів сильних електролітів не залежить від аніону електроліту (крім випадків, коли метал утворює з аніоном достатньо стійкий комплекс. Залежність адсорбційної поведінки від іонної сили змінюється для різних електролітів [75, 76].

Також розглядається вплив процесів інтеркаляції на властивості неорганічних матеріалів [77]. Інтеркаляцією називають оборотні топотаксіальні хімічні реакції з включенням домішкових молекул в матрицю твердого тіла. Такий механізм дозволяє синтезувати нові сполуки з комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. «Гостьові» молекули вбудовуються в міжшаровий простір, що призводить до того, що в одну й ту ж матрицю можуть інтеркалюватись достатньо різні за розмірами і геометрією молекули, тобто молярно-ситовий ефект відсутній. Відносна легкість включення в міжшаровий простір гідратованого діоксиду титану різних йонів дозволяє створювати структури з регульованим складом і величиною міжшарового простору, які мають селективні йонообмінні властивості [78-81].

В літературі зустрічаються дослідження сорбційних властивостей термічно обробленого діоксиду титану порівняно з непрожареним щодо сорбції декількох катіонів. Виявлено, що нагрівання гідроксидів до 400 °С не впливає на амфотерні властивості матеріалу, проте значно знижується катіонообмінна ємність сорбенту за рахунок зменшення вмісту ОН-груп та зниження площі поверхні. Сорбційна

здатність матеріалу корелює з розміром гідратованого катіону, швидкість сорбції визначає дифузія катіону до ОН-групи, а не йонний обмін. Проте в деяких зразках під час прожарювання зростаюча мезопористість збільшує доступність ОН-груп для обміну, тому залежність швидкості сорбції від дифузії гідратованого йону незначна, як у випадку непрожарених гелів [82-84].

Дослідження [85] продемонстрували що іонообмінні характеристики дуже залежать від умов приготування. А при дослідженні коефіцієнтів розподілу деяких катіонів було виявлено, що гідратовані оксиди металів не мають прямої кореляції [86] зі зміною пористості, питомої площі поверхні та густини матеріалу, отриманої внаслідок попередньої термообробки. Крім того, коефіцієнти розподілу йонів кобальту на кристалічному діоксиді титану зростають при зростанні температури прожарювання [87].

1.2 Оксиди мангану

Пористі кристали цікаві своїми специфічними властивостями та різноманіттям структур [88]. Як основні класи можна виділити алюмосилікати, в тому числі цеоліти, глинисті мінерали та мезопористі силікати, проте останнім часом увага приділяється пористим матеріалам з оксидів перехідних металів. Оксиди мангану з тунельною та шаруватою структурами можуть представляти широкий спектр матеріалів від ультрамікропористих до мезопористих. Більшість структур оксиду марганцю складається з октаедрів MnO_6 , розділених кутами чи гранями [89].

Хоча оксиди мангану цікаві в ролі сорбційних матеріалів, їхнє практичне застосування пов'язано з певними проблемами, серед яких однією з основних можна виділити їхню дрібнодисперсність [88]. Як спосіб вирішення цієї проблеми часто створюють комбіновані матеріали з оксидів марганцю з іншими сполуками. Як носії для селективних щодо літію йонних сит були використані макропористі кремнієві гранули та макропористі гелеві гранули з целюлози, проте їх ємність

дуже обмежена [90]. В інших дослідженнях було запропоновано використовувати полівінілхлорид та полісульфон для гранулювання чи створення мембран, проте це складно реалізувати в промислових масштабах, у зв'язку з екологічними проблемами при використанні цих матеріалів [91, 92].

Запропоновано створити літій-селективний матеріал на основі поліуретанового темплейту. Оскільки піна з цієї смоли пориста та інертна, не мало відбуватись значного зниження адсорбційної здатності/ємності введеного матеріалу, проте це не підтвердилось експериментально. Ємність значно знизилась порівняно з чистим літій манганатом [93].

Оскільки оксиди мангану демонструють відмінні катіонообмінні та адсорбційні властивості, їх можна використовувати як йонні сита, молекулярні сита та каталізатори, так само як алюмосилікати. Електрохімічні та магнітні властивості оксидів мангану дозволяють застосовувати їх як катодні матеріали в літєвих батареях та сучасних магнітних матеріалах [94].

1.3.1 Структура оксидів мангану

На сьогодні відомі багато типів пористих оксидів мангану тунельного та шаруватого типу. Структурне різноманіття оксидів обумовлюється оборотною конверсією між Mn^{3+} та Mn^{4+} та формуванням дефектів в кристалах [95].

Згідно класифікації [96] тунельні та шаруваті оксиди мангану можна розподілити на групи піролюзиту-рамделіту з $(1 \times n)$ тунельною структурою, голандиту-романекіту з $(2 \times n)$ тунельною структурою та тодоркіту з $(3 \times n)$ тунельною структурою. Всі структури містять ланцюги октаедрів MnO_6 , поєднаних гранями, а номери 1, 2, 3 та n позначають кількість октаедрів по ширині однієї ґратки. Ланцюги, поєднані через кут, утворюють одновимірну тунельну мережу. Коли $n=\infty$, мережа відповідає шаруватій структурі.

Схематично структури деяких оксидів мангану з одновимірними тунельними та шаруватими структурами показані на рис. 2. Структури типу піролюзиту,

рамсделіту, голландиту, романкітц та тодорокіту та синтетичний $\text{Rb}_{0,27}\text{MnO}_2$ мають одновимірні (1x1), (1x2), (2x2), (2x3), (3x3) та (2x5) тунельні структури відповідно. З іншого боку, оксиди типу бірнесситу та бусеріту мають шаруваті структури з основними проміжками близько 0,7 та 1,0 мм відповідно [97].

Йони металів можуть займати тунелі голандиту, романекіту, тодоркіту, $\text{Rb}_{0,27}\text{MnO}_2$, а також міжшаровий простір бірнесситу та бусеріту. Манган в оксидах переважно чотиривалентний, проте частина його тривалентна для компенсації зарядів домішкових йонів [98].

Також в оксидах мангану спостерігається довільне неперіодичне зростання двох або більше тунельних фаз. Крім одновимірних (m x n) тунельних, відомі також інші типи шаруватих та тунельних структур. Наприклад, шпінель має тривимірну (1 x 3) мережу тунелів з поєднанням 8а тетраедричних одиниць та 16с порожніх октаедричних одиниць кубічної щільної упаковки кисневої ґратки. Можна сформувати ряд шпінелей загальної формули $\text{Li}_n\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, $n \leq 1+x$). Типовими представниками цього ряду можна назвати $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$ та $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,67}]\text{O}_4$, де () та [] це 8а тетраедричні та 16d октаедричні одиниці відповідно. У шпінелі $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$ катіон літію займає 8а тетраедричну локацію, а тривалентний та чотиривалентний манган – 16d октаедричну. В $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,67}]\text{O}_4$ літій займає 8а тетраедричну та вільну 16d октаедричну, а весь манган є чотиривалентним [99].

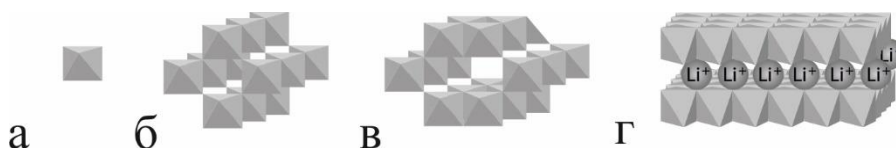


Рисунок 2 – Схематичне зображення одновимірних тунелів та шаруватих оксидів марганцю: а - октаедр MnO_6 , б - (1x1) тунельний піролюзит, в - (1x2) тунельний рамсделіт, г - $(1 \times \infty)$ шар літій-марганцевої шпінелі.

1.3.2. Синтез іонітів на основі оксидів мангану

Синтез йонних та молекулярних сит на основі оксиду мангану можна представити у вигляді двох стадій: (1) тунельний чи шаруватий оксид готується з використанням темплатних йонів або молекул для формування розмірів тунелів та міжшарових порожнин, (2) темплатні йони та молекули топотактично видаляються з матеріалу з утворенням сита. Такі оксиди мангану можуть бути сформовані з використанням різноманітних процесів, які можна умовно поділити на сухі процеси (твердофазні реакції та взаємодія розплавів солей), вологі процеси (окисно-відновне осадження, гідротермальні хімічні процеси) та змішані процеси (золь-гель). Стабільні фази з невеликими розмірами проміжків, такі як шпінель, голандит, романекіт та бірнесит можуть бути синтезовані будь-яким з цих процесів. Йон-ситові, електрохімічні та каталітичні властивості оксидів мангану часто залежать від умов синтезу [100-105].

В твердофазних реакціях отримані розміри дефектів структури залежать від розмірів та кількості йонів металів, що використовуються в ролі темплатів. Джерелом мангану для таких синтезів можуть бути MnCO_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 , MnOOH , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ тощо, а джерелом катіонів металів – M_2CO_3 , MOH , MNO_3 , MCH_3COO та ін [106-108].

Оксид марганцю зі шпінельною структурою виготовляється із застосуванням катіону літію. Оскільки оксиди мангану відіграють значну роль як катодні матеріали в акумуляторах, пошуку ефективного методу їх синтезу присвячена велика кількість досліджень. Серія оксидів $\text{Li}_n\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, $n \leq 1+x$) може бути отримана в діапазоні температур 350 – 900 °C. Ступінь окиснення марганцю та склад утвореного оксиду залежать від таких умов реакції як температура, вихідні матеріали та атмосфера, в якій відбувається синтез. Шпінель $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$ формується при високій температурі (вище 700 °C), а шпінель $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,67}]\text{O}_4$ – при низькій (нижче 500 °C) [109].

Автори [110] дослідив вплив темплатного катіону лужних металів на процес твердофазної реакції. Автори прожарили γ - MnO_2 насичений йонами металів (Li^+ , Na^+ , K^+) при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом двох годин. З катіоном літію одержали шпінель, а з катіонами натрію та калію – голандит.

Також були розроблені деякі методи, засновані на золь-гель методі для отримання шпінелі [111]. Було отримано шпінель $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ гідроксидом літію та подальшим прожарюванням осаду при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Вчені [112] отримали висококристалічну шпінель $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, нагріваючи евтектичну суміш LiOAc та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ до $700\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері кисню. Золь-гель процес був розроблений для шпінелі та бірнеситу [113]. AMnO_4 [$\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$] відновлювали мурашиною кислотою при кімнатній температурі до утворення аморфного ксерогелю. Фаза шпінелі та LiMnO_2 утворювались під час прожарювання гелю $\text{LiMnO}_4\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ при 600 та $1000\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно.

Крім вищеназваних розроблені також методики синтезу шпінелі та бірнеситу гідротермальною обробкою γ - MnO_2 в розчинах гідроксидів літію та калію або натрію [114].

1.3.3 Сорбційні властивості оксидів мангану

Автори [115] поділили адсорбційні центри оксидів мангану на специфічні (в об'ємі кристалу) та неспецифічні (на поверхні кристалу). Специфічні центри в свою чергу поділяються на іонообмінні та окисно-відновні.

Йон-ситові властивості оксиду мангану досліджують потенціометричним титруванням та вимірюванням коефіцієнту розсіювання. Йонні сита шпінельного типу демонструють значно вищу сорбційну ємність щодо літію відносно натрію та калію, що пояснюється розміром йону літію, який може проходити в тунелі, менші за розміром від йонів натрію та калію. Натрій та калій адсорбуються на поверхні кристалів (неспецифічна адсорбція), а літій адсорбується на специфічних центрах після дегідратації. Хоча двовалентні йони типу Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} також

характеризуються малими радіусами, вони не проходять в тунелі, оскільки їхня енергія дегідратації завелика [115].

Йонні сита типу голандиту демонструють високі значення ємності щодо йону калію за низьких рН. При зростанні рН адсорбційна ємність зростає при зменшенні йонного радіусу, оскільки починають переважати стеричні взаємодії між йонами металів в тунелі [116].

Бірнеситові йонні сита мають різні адсорбційні властивості для малих і великих йонів, наприклад, є триосновними або двоосновними кислотами щодо Li^+ та одноосновними щодо Na^+ , K^+ , Cs^+ [117].

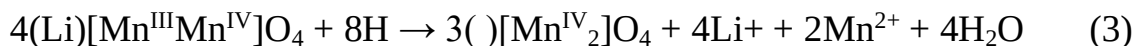
Подібні характеристики мають також йонні сита типу тодоркіту: двоосновні кислоти щодо йонів літію, натрію та калію, та одноосновні щодо йонів цезію [118]. Це пояснюється тим, що великі йони можуть адсорбуватись лише по центру тунелю, в той час як малі розташовуються ближче до стін. Радіус пор піролюзиту та рамсделіту замалий для йонів металів, тому останні адсорбуються лише на поверхні [89].

Селективність йонних сит оксиду мангану напряму залежить від їхньої структури. Наприклад, для шпінелі селективність зростає в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Li}^+$, для голандиту $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$, для бірнеситу $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+, \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ та для тодоркіту $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Такі залежності пояснюються структурою матеріалу: (1 x 3) тунелі в шпінелі підходять за розміром для йону літію, (2 x 3) тунелі для йонів калію та рубідію, міжшарові простори в бірнеситі спів розмірні з йоном рубідію. Залежність селективності для тодоркіту збігається з ростом йонних радіусів металів, оскільки всі йони вміщаються в (3 x 3) тунелі [89].

1.3.4 Поглинання йонів металів оксидами шпінельного типу

Вольхін та ін. виявили, що оксид шпінельного типу без металічних йонів у тунелях можна отримати при екстракції літію кислотою з літій манганату

шпінельного типу. Шпінель проявляє адсорбційні властивості щодо йону літію [119]. Було запропоновано окисно-відновний механізм реакції:

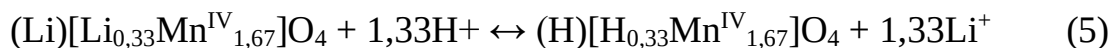


Рушійною силою для делітіювання є реакція диспропорціювання Mn^{III} в Mn^{IV} та Mn^{II} в кислому середовищі. Окисно-відновне випускання одного катіону літію забезпечується диспропорціонуванням одного атому Mn^{III} за реакцією $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow 1/2\text{Mn}^{\text{IV}} + 1/2\text{Mn}^{\text{II}}$, в безлітієвій шпінелі весь манган чотиривалентний.

При поглинанні літію відбувається обернена реакція переходу частини чотиривалентного мангану в тривалентний з виділенням кисню.



З іншого боку, існує також іонообмінний механізм поглинання/вивільнення йону літію. Проведені дослідження виявили, що вибір окисно-відновного чи іонообмінного механізму залежить від ступеня окиснення мангану та розподілу йонів металу у шпінелі. Реакція йонного обміну виглядає наступним чином:



В цій шпінелі весь манган є чотиривалентним ($\lambda\text{-MnO}_2$), тому в кислому середовищі реакція диспропорціювання не відбувається. В структурі шпінелі один йон Mn^{III} відповідає одному окисно-відновному центру, а один Mn дефект у 16d октаедричній структурі відповідає чотирьом іонообмінним центрам. В більшості реальних шпінелей присутні як окисно-відновні, так і іонообмінні центри, кількість кожних залежить від умов виготовлення шпінелі [120]

Інший варіант оксидів мангану такого типу можна отримати при введенні до літій-марганцевої шпінелі двовалентних та тривалентних катіонів металів. Окисно-відновні шпінелі містять йони металів, що можуть бути окислені до вищих валентностей, коли катіони літію залишають порожнини шпінелі [121].

Оксиди мангану шпінельного типу демонструють селективність щодо літію на фоні натрію та калію, оскільки катіон літію завдяки малому радіусу може проникати в тунелі шпінельної структури, куди не проходять катіони калію та

натрію. Останні неспецифічно сорбуються на поверхні кристалу, в той час як Li^+ адсорбується на специфічних центрах після дегідратації.

1.3 Висновки до Розділу 1 та постановка задач

– Крім виробництва літій-йонних акумуляторів, літій використовують в багатьох інших сферах промисловості. Попит на літій постійно зростає, а повторна переробка залучає менше 1% використаного матеріалу. Задовільнити попит можливо завдяки ефективному вилученню літію з дешевих первинних чи вторинних ресурсів, зокрема шляхом отримання його з розсолів чи морської води.

– Для видобутку літію з води соляних озер або з мінералів з високим вмістом літію було розглянуто різні методи, такі як екстракція, геліовипарювання, співосадження. Проте вміст іонів Li^+ у морській воді є невисоким: співвідношення концентрацій Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} . У цьому випадку доцільно застосовувати сорбційні методи.

– Відомо, що титанати та манганати літію, попередньо переведені у водневу форму, характеризуються підвищеною селективністю до іонів Li^+ . Проте перспективність їх застосування обмежена достатньо невисокою сорбційною ємністю титанатів та деградацією манганатів у регенеруючих розчинах, якими зазвичай слугують висококонцентровані розчини соляної або сірчаної кислоти. Передбачається, що застосування титан-марганцевої шпінелі для вилучення іонів Li^+ з води дозволить мінімізувати ці недоліки.

– Суттєвим недоліком титанатів та манганатів літію є те, що вони можуть бути одержані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку, що унеможлиблює їх використання в сорбційних колонах. Рішенням проблеми може бути використання зв'язуючого, яке теж має здатність сорбувати іони Li^+ . Створення композитів, що включають шпінель, є однією із задач даної роботи.

– Відомості щодо механізму сорбції іонів Li^+ з багатокомпонентних розчинів на вказаних матеріалах є нечисленними, розрізненими та суперечливими.

Тому виникає проблема детального дослідження закономірностей сорбції іонів, які присутні у морській воді, на композиційних матеріалах.

– У літературі містяться численні відомості щодо закономірностей сорбції іонів Li^+ на селективних сорбентах. Проте інформація щодо закономірностей регенерації (швидкості десорбції іонів, впливу складу регенеруючого розчину тощо) практично відсутня. Не вирішена проблема переробки концентрату, який утворюється при десорбції.

– Зазвичай сорбція іонів Li^+ на селективних сорбентах відбувається вкрай повільно. Тому доцільним виглядає інтегрування сорбції до комерційних процесів знесолення води, що надасть можливість отримувати не тільки прісну воду, але й сполуки літію. Проте до теперішнього часу така можливість не розглядалась.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Реактиви і матеріали

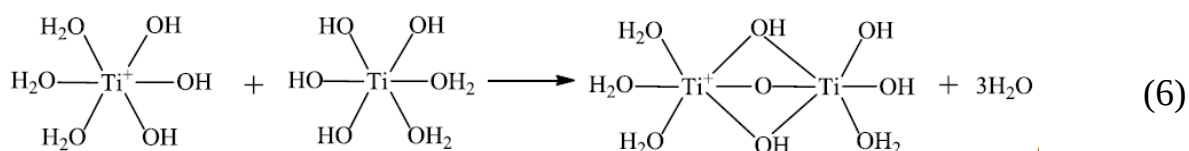
Для синтезу неорганічних сорбентів використовували безводний TiCl_4 та сіль $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. (ТОВ "ХІМПРОМ ЛТД", Черкаси, Україна), NH_4OH . Застосовували також реактиви кваліфікації ч.д.а. KMnO_4 , лимонну кислоту, LiOH , HNO_3 . Для синтезу золю електрохімічним методом використовували гетерогенну катіонообмінну мембрану СМІ-7001 (Membrane International).

Для вивчення сорбційних властивостей матеріалів застосовували реактиви кваліфікації «чда» марки «Реахім»: LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , LiOH , NH_4OH , стандарт-титри NaOH , HCl і буферних розчинів марки «Черкасихімпром».

2.2 Синтез ГДТ, ГДМ та їх композитів

2.2.1 Регулювання вмісту нанореакторів у ГДТ

Як відомо, у водному розчині TiCl_4 титан знаходиться у вигляді гідроксокомплексів $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ [122] (наявність саме титанілової групи підтверджується даними Раманівської спектроскопії [123]). Полімеризація гідроксокомплексів титану вивчена недостатньо повно, проте у [124] наводиться наступна схема:



Нейтралізація розчину призводить до утворення нерозчинних гідроксокомплексів $[\text{TiO}(\text{OH})_2]^0$ або $[(\text{TiO})_x(\text{OH})_{2x}]^0$ змінного складу. Розмір частинок гідроксокомплексів знаходиться у дуже широкому діапазоні: від декількох нанометрів (первісні частинки) до декількох сотень нанометрів (агрегати). Для

досягнення гомогенності хімічного складу та морфології ГДТ, Ti(IV) попередньо переводили у цитратні комплекси шляхом змішування 1 М водного розчину TiCl_4 та 3 М розчину лимонної кислоти. При цьому частково утворювалися катіонні комплекси складу $[\text{Ti}(\text{HCit})]^+$, які, окрім гідроксокомплексів, домінують у кислому середовищі [125, 126]. Гідрогель осаджували 1 М розчином NH_4OH . Для перетворення гідрогелю у ксерогель застосовували азеотропне сушіння із використанням органічних розчинників. Характеристики азеотропів наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики азеотропів, які використовувалися для сушіння гідрогелю ГДТ [127]

Компоненти	Температура кипіння, °C	Температура кипіння азеотропу, °C	Склад азеотропу, мас. %	Верхній шар, мас. %	Нижній шар, мас. %
Вода	100.0	34.6	1.4	0.05	99.96
Пентан	36.1		98.6	99.95	0.04
Вода	100.0	62.0	6.0		
Гексан	69.0		94.0		
Вода	100.0	69.4	8.9	0.06	99.93
Бензол	80.1		91.1	99.94	0.07
Вода	100.0	82.0	12.0	0.01	99.99
Діізобутилен	102.6		88.0	99.99	0.01
Вода	100.0	95.0	39.8	100.00	0.00
Нонан	150.8		60.2	0.00	100.00

Отримані гранули промивали деіонізованою водою для видалення органічних компонентів (контроль – ІЧ або ЯМР ^{13}C спектроскопія) та іонів Cl^- (контроль – відсутність осаду у промивній воді при додаванні розчину AgNO_3).

Відмиті осадки сушили при температурах, які відповідають температурі кипіння того або іншого азеотропу. Встановлено, що з практичної точки зору найбільш привабливим розчинником є бензол, адже він легко видаляється з фази сорбенту. Більш того, цей розчинник легко регенерувати при перегонці. У випадку алканів, молекули яких мають лінійну будову, у фазі ГДТ було знайдено залишки цих органічних речовин. Вміст води у пентановому азеотропі є вкрай низьким, отже сушіння відбувається дуже повільно. Нонан та гексан – значно дорожчі бензолу, а диізобутилен важко регенерувати, оскільки температури кипіння цього розчинника та води співпадають.

2.2.2 Золь нерозчинних гідроксокомплексів титану

Для синтезу макропористого зразку ГДТ, а також композитів на основі ГДТ використовували золь нерозчинних гідроксокомплексів титану, який отримували електрохімічним методом. Використовували 1 М розчин TiCl_4 , для його стабілізації додавали ZrOCl_2 . Мольне співвідношення $\text{Ti}:\text{Zr}$ становило 1:0.05. Для електродіалізу використовували двокамерну комірку, її електроди були виготовлені з платинованого титану, катодний та анодний простори були розділені катіонообмінною мембраною. Відстань між мембраною та кожним електродом становила 1 см, поперечний переріз кожної камери – 4 см², а їх висота – 4 см². Робоча площа мембрани становила 16 см². Електроліз здійснювали при густині струму 250 А м⁻². Через 5 год виникало помутніння титанвмісного розчину, при його просвічуванні лазером спостерігався конус Тиндаля, що свідчило про утворення колоїдного розчину. При цьому вміст іонів Cl^- , який визначали за допомогою іономіру И-160МИ, забезпеченому Cl^- -селективним електродом ЕЛІС-131Cl, досягав мінімального значення.

2.2.3 Макропористий ГДТ – гідротермальний синтез

Для синтезу макропористого ГДТ золь поміщали до скляної ампули, ампулу запаювали та нагрівали до 120 °С протягом 2 годин, при цьому утворювалася суспензія білого кольору. Після охолодження ампулу розбивали, дрібнодисперсний осад відділяли від рідини, промивали деіонізованою водою до видалення іонів Cl^- та висушували при 70 °С.

2.2.4 Гідратований діоксид мангану

Гідратований діоксид мангану (ГДМ) отримували за реакцією:



Сульфатна кислота, яка утворюється, сприяє розчиненню домішок Mn_2O_3 , які утворюються як побічний продукт:



До ГДМ застосовували адіабатичне сушіння, як робочу рідину використовували бензол. Отриманий ксерогель змішували із твердим LiOH , мольне співвідношення Li/Mn становило 1:2. Суміш прожарювали 5 год при 400 °С, охолоджували при кімнатній температурі, знову розмелювали і прожарювали при 600 °С.

2.3 Композити на основі TiO_2 , які містять літієву шпінель

Манганат літію вводили до свіжоприготованого золю гідроксокомплексів титану. Мольне співвідношення Ti:Mn становило 1:0.05, 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:1. Суспензію активували ультразвуком 5 хв за допомогою пристрою Bandelin та відразу диспергували через капіляр до колонки, заповненої рідиною, які не змішуються: н-гептаном та концентрованим розчином NH_4OH . Отримані гранули відмивали водою до нейтральної реакції елюату, сушили адіабатичним

методом із застосуванням бензолу, прожарювали при 500 °С, обробляли 1 М розчином HNO_3 та знову промивали деіонізованою водою.

2.3.1 Сорбенти, які містять титанову шпінель

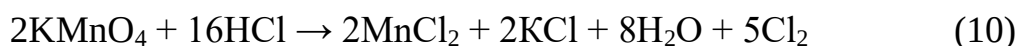
Зразки аморфного ГДТ, отримані адіабатичним сушінням або гідротермальним методом, імпрегнували 1 М розчином LiOH та прожарювали при різних температурах (400-700 °С) протягом двох годин. Після прожарювання зразки відмивали від літію 1 М розчином HNO_3 до відсутності іонів металу в елюаті (контроль здійснювали атомно-абсорбційним методом із застосуванням спектрофотометру Pye Unicam 8800 UV/VIS (Philips)) і висушували на повітрі до сталої маси. Одночасно в елюаті визначали вміст титану спектрофотометричним методом, оскільки при відмиванні кислотою із зразків видалялися хімічно нестійкі фази. Попередньо титан переводили у комплекс з H_2O_2 аналогічно [128].

Водневі форми сорбентів, одержані при відмиванні кислотою термооброблених зразків, використовували для сорбційних досліджень.

2.3.2 Сорбенти, які містять літій-титан-марганцеву шпінель

Синтез ксерогелю гідратованих подвійних діоксидів титану та марганцю (ГДТМ) здійснювали, беручи до уваги окисно-відновну взаємодію між розчинами хлориду титану та перманганату калію. Для цього до водного 1 М розчину TiCl_4 додавали 1 М розчин KMnO_4 . Об'єми розчинів підбирали таким чином, щоб співвідношення Ti та Mn в утвореному осаді становило 1:1, 1:2 і 2:1.

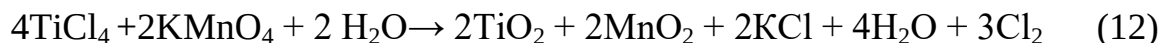
При гідролізі TiCl_4 утворюється надлишок соляної кислоти, яка надалі відновлює Mn(VII) до Mn(II) відповідно до реакції:



У присутності HCl , Mn(II) взаємодіє з Mn(VII) , при цьому утворюється MnO_2 :



Рівняння результуючої реакції можна записати наступним чином:



При цьому слабка розчинність KMnO_4 у розчині TiCl_4 забезпечує контроль швидкості нейтралізації надлишкової кислотності, сповільнюючи процес гелеутворення для досягнення оптимальних умов утворення змішаного оксиду.

Реакція супроводжується інтенсивним виділенням хлору. Її результатом є утворення гранул міцного, темно-коричневого гелю. Отриманий продукт відмивали дистильованою водою до відсутності в промивних водах мангану і сушили адіабатичним методом з використанням бензолу. Висушений сорбент мав вигляд чорних гранул неправильної форми з металічним блиском на зламі.

Зразки імпрегнували 1 М розчином LiOH , прожарювали при 500-700 °С. Далі зразки відмивали 1 М розчином HNO_3 , як вказано у попередньому підрозділі. Для сорбційних досліджень використовували водневу форму сорбентів, а для досліджень із застосуванням фізико-хімічних методів – літієву.

2.4. Фізико-хімічні методи досліджень

2.4.1. Хімічний аналіз

Вміст літію, титану та мангану у сорбентах визначався за допомогою атомно-адсорбційної спектрометрії (*S9 Pye Unicam* (Philips)) та полум'яної фотометрії (*ПФМ-У4*). Зразки попередньо розчинялись в суміші мінеральних кислот.

2.4.2 Візуалізація гранул та дослідження їх механічної міцності

Для визначення розміру гранул, які утворюються при синтезі, використовували оптичний мікроскоп *Crystal-45* (Konus, USA). Визначали розмір у двох вимірах, розмір гранул оцінювали як середнє арифметичне. Таким чином

визначали розмір щонайменше 30 гранул для кожного типу сорбенту. Долю гранул певного розміру (W_i) визначали за формулою:

$$W_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (13)$$

де n_i – кількість частинок даного розміру.

Стійкість сорбентів на стирання визначали методом тривалого струшування [129]. Попередньо сорбенти розсіювали і відбирали певну фракцію. Наважку m_0 сухого сорбенту замочували у воді, поміщали до колби з притертою пробкою, яку струшували за допомогою шейкера Water bath shaker type 357 (Elpan, Poland). Час струшування становив 3 год з частотою 140 ходів на хвилину з амплітудою 50 мм. Потім сорбент розсіювали, відбирали меншу фракцію і зважували, маса меншої фракції відповідала величині m . Міцність на стирання визначали як $\frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%$.

2.4.3 Скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія

Для дослідження морфології отриманих зразків використовували методи трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії.

СЕМ-зображення гранул та елементний аналіз твердих зразків отримували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM 6700 F. Частинки були зафіксовані на скляній підкладці за допомогою двосторонньої клейкої стрічки. Зразок покривали шаром платини за допомогою Auto fine coater. Безпосередні дослідження проводились у вакуумі (час створення – 10 хв), за напруги 20кВ, робочої відстані 3-6 мм, зондовому струмі 1-20 пА.

ТЕМ-зображення композиційних матеріалів одержували з використанням трансмісійного мікроскопу JEOL JEM 1230. Перед дослідженням гранули подрібнювали та піддавали ультразвуковій активації при 30 кГц у деіонізованій воді з використанням диспергатору Bandelin. Підготовані зразки зафіксували у вигляді тонкої плівки на мідній підкладці. Зйомку проводили при напрузі 120 кВ.

2.4.4 Диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, ІЧ та ЯМР спектроскопія

Для термогравіметричного аналізу синтезованих йонітів використано *Derivatograph Q-1500 D system* у температурному діапазоні 293 – 1073 К зі швидкістю нагріву 5 град/хв. За отриманими результатами встановлено температурний інтервал видалення вільної та зв'язаної води зі зразків композиційних матеріалів.

Для визначення параметрів кристалічної структури синтезованих сорбційних матеріалів було проведено рентенографічне дослідження на дифрактометрі ДРОН-3 (Буревестник, РФ) з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Вимірювання проводили в інтервалі $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ із кроком $0,01^\circ$. В процесі підготовки зразок подрібнювали та наклеювали на пласку скляну підставку.

Дослідження зразків за допомогою інфрачервоної спектроскопії проводили в області $4000 - 600 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометрі Spectrum One (Perkin Elmer). Підготовка зрізків полягала у розтиранні та змішуванні з KBr у масовому співвідношенні 1:300 та спресовуванні суміші при 1000 МПа.

Для аналізу неорганічної складової використовували ЯМР-спектроскопію на ядрах ^{31}P . Спектри ЯМР зразків, поміщених у скляну ампулу діаметром 5 мм, записували на спектрометрі AVANCE 400 (Bruker) з використанням одноімпульсних методик у режимі накопичення при частоті 162 МГц. Значення хімічних зсувів визначали відносно 85 % H_3PO_4 .

Пористу структуру матеріалів досліджували з ізотерм адсорбції та десорбції азоту, які записували за допомогою автоматичного газо-адсорбційного аналізатору поверхні і пористості AUTOSORB NOVA-6B (Quantochrome instruments, США), обладнаного автоматичними системами проведення експерименту та обробки результатів. Текsturні параметри досліджуваних зразків розраховували з отриманих ізотерм: питому площу поверхні за методом БЕТ (Брунауер-Еммет-Теллер), а розподіл об'єму сорбційних пор за їх еквівалентними діаметрами – за методом ВЈН (Barret–Joyner–Halenda).

2.4.5 Електропровідність іонітів

Для імпедансних вимірювань насипного шару іонітів у Н- та Na-формах використовували призматичну комірку. Електроди були виготовлені з платинованого титану, їх площа (S) становила 2 см^2 , а відстань між ними (l) – 1 см . Функцію непровідної фази виконувала деіонізована вода ($3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$). Перед вимірюваннями сорбент промивали деіонізованою водою. Вимірювання проводили в діапазоні частот 10^{-2} - 10^5 Гц за допомогою імпедансної системи *Autolab*.

Досліджували також електропровідність шару частково гідратованих іонітів у Н-формі: зменшення вмісту води становило до 30 % від загального (непровідна фаза – повітря). Більша втрата води призводить до ускладнення вимірювань внаслідок впливу повітряних проміжків між гранулами.

Електропровідність шару іоніту ($\bar{\kappa}$) визначали за формулою:

$$Y' = \bar{\kappa} \frac{S}{l}. \quad (14)$$

Тут Y' – дійсна складова адмітансу, яка визначається за положенням широкого плато відповідної залежності від частоти (f).

2.5 Вивчення сорбції

2.5.1 Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування сорбенту проводили за загальновідомою методикою [130]. До серії наважок досліджуваного зразку додавали 25 см^3 $0,2 \text{ М LiCl}$, а також $0-3,5 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М LiOH}$ із кроком $0,5 \text{ см}^3$, або $0,5$ та 1 см^3 $0,1 \text{ М HCl}$. Об'єм розчину доводили до 50 см^3 дистильованою водою, ємності з розчином та сорбентом герметично закупорювали. Через 48 год вимірювали рН рівноважних розчинів та відділяли від них тверду фазу. Сорбенти регенерували за вказаною

вище методикою, визначали вміст іонів в елюаті та розраховували сорбційну ємність зразків.

2.5.2 Ізотерми сорбції та швидкість сорбції і десорбції

Всі сорбційні експерименти здійснювали при 25 °С. Ізотерми сорбції досліджували наступним чином: серію наважок сорбенту (0.5 г) приводили у контакт з розчинами хлоридів лужних металів (50 см³) різних концентрацій. Через 48 год інтенсивного перемішування катіони десорбували 1 М розчином HNO₃, елюат аналізували атомно-абсорбційним методом.

Швидкість сорбції у статичних умовах вивчали наступним чином. Серію наважок сорбенту (фракція 0.16-0.25 мм, маса кожної наважки становила 0.5 г) поміщали у розчин LiCl або NaCl (50 см³). Через певний проміжок часу сорбент відділяли від розчину, промивали послідовно деіонізованою водою та 1 М розчином HNO₃ (50 см³) та аналізували елюат.

Вплив реагенту на десорбцію Li⁺ вивчали наступним чином. Наважку сорбенту (1 г) витримували у 0.1 М розчині LiCl (100 см³) протягом 48 год (сорбція у статичних умовах). Потім сорбент відмивали водою від надлишку іонів Li⁺ протягом 3 год (контроль здійснювали іономіром I-160 MI, забезпеченим Li-селективним електродом ЕЛІС-142Li), відділяли тверду фазу від рідкої, до ємності з сорбентом додавали 100 см³ 1 М розчину HNO₃. Десорбцію здійснювали при інтенсивному перемішуванні шляхом струшування ємностей, які містили сорбент та розчин. Через 48 год аналізували елюат із використанням атомно-абсорбційного спектрометру Pye Unicam 8800 (Philips). Для встановлення величини сорбційної ємності після переводу в літєву форму сорбенти регенерували повторно 3 М розчином HNO₃. Встановлена відсутність іонів Li⁺ в елюаті, що вказує на повноту регенерації саме 1 М розчином кислоти.

Сорбційну ємність розраховували за формулою:

$$A = \frac{CV}{m}, \quad (15)$$

де C – концентрація елюату, V – його об'єм, m – маса наважки. Ступінь регенерації (RD) визначали як $\frac{A_0 - A}{A_0}$. Тут A_0 – вихідна ємність сорбенту.

Для регенерації використовували також деіонізовану воду, 1 М розчини H_2SO_4 , HCl та $NaOH$. Кислі елюати також аналізували на вміст титану (спектрофотометричним методом із застосуванням H_2O_2) та мангану (атомно-абсорбційним методом). Сорбенти регенерували кислотами як при 25 °С, так і при 45 °С.

Варіювали також дозування титан-марганцевого сорбенту, насиченого іонами Li^+ . Таким чином досліджували вплив кількості сорбенту на швидкість сорбції. Співвідношення мас розчину та сорбенту становило 2, 5, 10, 50 та 100. Відповідно, дозування сорбенту – 500, 200, 100, 20 та 10 г $дм^{-3}$. Використовували 1 М розчин HNO_3 , десорбцію здійснювали при 25 °С. Періодично від розчину відбирали проби (1 $см^3$), які потім розводили у 15 разів та аналізували. Через 48 год відділяли рідку фазу від твердої. У випадку великих дозувань сорбенту (500, 200 та 100 г $дм^{-3}$) елюат розбавляли у 10 разів та титрували 0.1 М розчином $NaOH$ у присутності індикатора фенолфталіїну.

Для вивчення десорбції з титан-марганцевого сорбенту використовували також розчини HNO_3 різної концентрації: у цьому випадку дозування становило 10 г $дм^{-3}$. Час десорбції становив 72 год у випадку концентрації кислоти 0.1 М та 48 год у випадку інших концентрацій.

Для здійснення багаторазової сорбції-регенерації використовували модельний трикомпонентний розчин, який містив (моль $дм^{-3}$): Li^+ – 0.014; Na^+ – 252,1; K^+ – 5,4. Вміст лужних металів у такому розчині відповідав їх концентрації у воді Чорного моря [10]. Сорбцію здійснювали у динамічному режимі: діаметр колонки становив 1.3 см, а висота шару сорбенту (титан-марганцевого або на основі TiO_2) становила 42 см. Розчин пропускали через колонку у прямоточному режимі.

Пропускання припиняли, коли рН та концентрація Li^+ у розчині на виході з колонки переставали змінюватися. Ємність сорбенту розраховували як $\frac{(C_{inl} - C_{outl})V}{m}$, де C_{inl} та C_{outl} – концентрації на вході та виході з колонки, V – об'єм розчину, m – наважка іоніту.

Після цього через колонку в режимі циркуляції пропускали 5 об'ємів 1 М розчину HNO_3 протягом 30 год. Елюат використовували для подальшої регенерації сорбенту після наступного циклу сорбції. Потім колонку промивали деіонізованою водою у проточному режимі. Контролювали рН розчину на виході з колонки та вміст у ньому аніонів NO_3^- (за допомогою іонселективного електроду ЕЛІС-121 NO3).

Для переробки елюату ($\approx 1 \text{ дм}^3$) розчин нейтралізували шляхом барботування аміаку, потім упарювали до 25 см^3 на водяній бані. Карбонат літію осаджували насиченим розчином K_2CO_3 при кімнатній температурі. Осад промивали гарячою водою, температура якої наближалася до 100°C .

2.5.3. Електромембранне вилучення

Для електрохімічних досліджень використовували сорбент, термооброблений при 600°C , та мембрани: катіонообмінні (КМ) Nafion-117 (DuPont) та аніонообмінні (АМ) AMI-7001 (Membrane International). Вольтамперні дослідження проводили із застосуванням трикамерної комірки, катодна та анодна камери якої були відділені від центральної іонообмінними сепараторами КМ та АМ відповідно. Ефективна площа кожної мембрани становила 16 см^2 ($4 \text{ см} \times 4 \text{ см}$), а відстань між ними – 1 см. Електроди були виготовлені з платинованого титану. Центральне відділення було заповнене сорбентом або інертними скляними частинками. Через центральне відділення у проточному режимі подавали модельний розчин, який містив $3 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Li}^+$ та $400 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Na}^+$. Швидкість

розчину становила $4 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$. Через електродні відділення циркулював $0,1 \text{ М}$ розчин KNO_3 . Вимірювання проводили за двоелектродною схемою.

Електро мембранне вилучення іонів Li^+ та Na^+ здійснювали з використанням п'ятикамерної комірки. Мембранна система відповідала наступній схемі: катодне відділення – АМ – відділення концентрування – КМ – відділення знесолення – АМ – відділення концентрування – КМ – анодне відділення. Камера знесолення була заповнена сорбентом (8 г) або скляними частинками.

Через катодне відділення циркулював $0,1 \text{ М}$ розчин KNO_3 (перший рідинний ланцюг). Такий же розчин (250 см^3) циркулював й через відділення концентрування (другий ланцюг). Через відділення знесолення у прямоточному режимі пропускали модельний двокомпонентний розчин, склад якого та швидкість наведені вище (третій ланцюг). Через анодне відділення циркулював $0,1 \text{ М}$ розчин KNO_3 (четвертий ланцюг). Така схема унеможлиблювала потрапляння іонів Cl^- до анодного відділення, а отже й виділення хлору в результаті їх електрохімічного окислення. Сорбент або скляні частинки розташовували у відділенні знесолення, Електродіаліз розпочинали, коли концентрація іонів Li^+ та Na^+ у відділенні концентрування припиняла збільшуватися (за умов розімкненого ланцюга перенос до відділення концентрування зумовлений дифузією). Вилучення іонів з розчину проводили в режимах постійного струму (30 А м^{-2}) або напруги (3-20 В). Після закінчення електродіалізу сорбент регенерували та аналізували елюат.

У наступній серії експериментів сорбент розташовували в обох відділеннях концентрування, а скляні частинки – у відділенні знесолення. Розчини подавали до комірки по чотирьом рідинним ланцюгам, як вказано вище. Використовували модельний розчин, який містив (ммоль дм^{-3}): Li^+ – 3; Na^+ – 400; K^+ – 9, Цей розчин циркулював через катодне відділення та камери концентрування, а також проходив у прямоточному режимі через відділення знесолення. Через анодну камеру циркулював розчин KNO_3 . Вилучення іонів з розчину проводили за умов, вказаних вище.

2.6 Висновки до розділу 2

– Розроблено спосіб синтезу сорбентів ГДТ, який передбачає азеотропне сушіння аліфатичними та ароматичними вуглеводнями. Азеотропні суміші цих рідин з водою характеризуються різними температурами кипіння. Передбачається, що застосування різних робочих рідин дозволить регулювати пористу структуру сорбенту. Для синтезу ГДТ застосовано і гідротермальний метод.

– Запропоновано спосіб синтезу композитів на основі TiO_2 , що містять манганіт літію, який має забезпечувати селективність сорбції іонів Li^+ . Спосіб передбачає введення попередньо сформованої селективної складової до золю нерозчинних гідроксокомплексів титану, осадження та прожарювання при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

– Розроблено спосіб синтезу сорбенту, селективного до іонів Li^+ , інкорпорованого до TiO_2 . Метод полягає у синтезі селективної складової безпосередньо у порах матеріалу. Передбачається, що регулювання пористої структури ГДТ на стадії сушіння дозволить надалі отримувати сорбенти із тим або іншим вмістом селективної складової. Спосіб застосовано і до сорбентів на основі оксидів $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$.

– Запропоновано метод синтезу титано-марганцевих сорбентів, який передбачає окисно-відновну взаємодію між TiCl_4 та KMnO_4 . Таким чином вдається отримати великі гранули, які можна використовуватися як наповнювач сорбційних колон або електродіалізних апаратів.

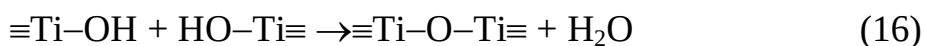
РОЗДІЛ 3

СКЛАД, СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ

Як відомо, умови синтезу складних оксидів, особливо на стадії сушіння та високотемпературної термообробки, мають суттєвий вплив на їх склад та морфологію, особливо на пористу структуру. Ці чинники визначають функціональні властивості отриманих матеріалів, зокрема швидкість сорбції, обмінну ємність та селективність. У цьому розділі досліджено сорбенти на основі TiO_2 , зокрема композити з діоксидом мангану, функцію зв'язуючого у яких виконують такі модифікатори як анатаз та рутил. Вивчено вплив пористої структури ГДТ на кількість літійвмісної фази, яка утворюється при термообробці Li -заміщеної форми сорбентів, адже саме ця фаза забезпечує селективну сорбцію іонів Li^+ . Увагу акцентовано на вивченні впливу умов термообробки на фазовий склад та пористу структуру отриманих матеріалів.

3.1 Вплив умов сушіння на морфологію ГДТ

При осадженні ГДТ із розчину TiCl_4 відбувається заміна молекул води гідроксокомплексів $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ на гідроксильні групи. При трансформації гідрогель $\rightarrow$ ксерогель втрата води відбувається зокрема за рахунок конденсації гідроксильних груп:



При цьому формуються координаційні зв'язки типу $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$. Інтенсивність конденсації функціональних груп залежить від режиму сушіння, умови якого визначаються температурою кипіння азеотропу. На типовому спектрі, представленому в інтервалі $4000-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) помітні характерні смуги. У цьому випадку піки містять інтенсивну смугу поглинання при 3415 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань $\text{O}-\text{H}$ груп, а при 1634 см^{-1} – для деформаційних.

В інтервалі $1600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ виявляються смуги, характерні Ti-OH , а при нижчих частотах – для зв'язків Ti-O та Ti-O-Ti [131].

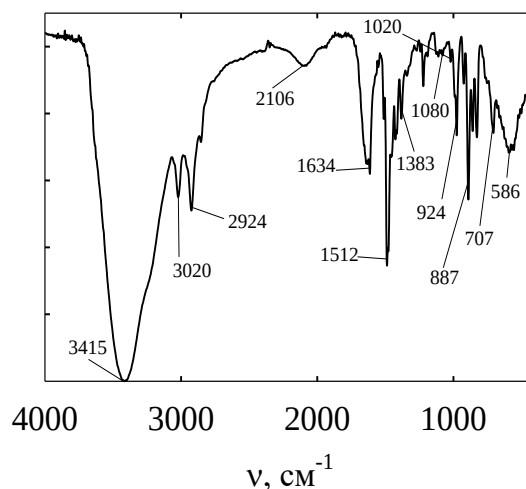


Рисунок 3 – ІЧ спектр зразку ГДТ, отриманого при висушуванні бензолом.

Як приклад на рис. 4 наведено низькочастотні ділянки ІЧ спектрів для зразків ГДТ, термооброблених при різних температурах. Спектри мають вигляд, характерний для матеріалів такого типу. Для зразка, висушеного пентаном, характерними є дві виражені смуги (650 та 480), що відповідають валентним коливанням Ti-O . При висушуванні гідрогелю бензолом або нонаном положення цих смуг не змінюється, проте вони стають більш чіткими. Для таких ксерогелів характерною є широка смуга при 854 см^{-1} , які притаманна валентним коливанням Ti-O-Ti . Прожарювання ксерогелів при 500 °C призводить до того, що смуга Ti-O-Ti стає більш чіткою і зсувається до низькочастотної області (746 см^{-1}). Аналогічна ситуація спостерігається й для більш високочастотної смуги, що притаманна коливанням Ti-O . Після прожарювання положення цієї смуги – 583 см^{-1} . Положення смуги, розташованої в області низьких частот (485 см^{-1}) залишається незмінною. Отже, ця смуга відповідає групам Ti-O всередині первісних частинок, а більш високочастотна – групам на їх поверхні. Таким чином, при дегідратації зразку ядро частинок являє собою анатаз TiO_2 (це підтверджено

даними рентгенофазового аналізу), а на поверхні частинок локалізовані групи $\equiv\text{TiOH}$, які здатні до іонного обміну.

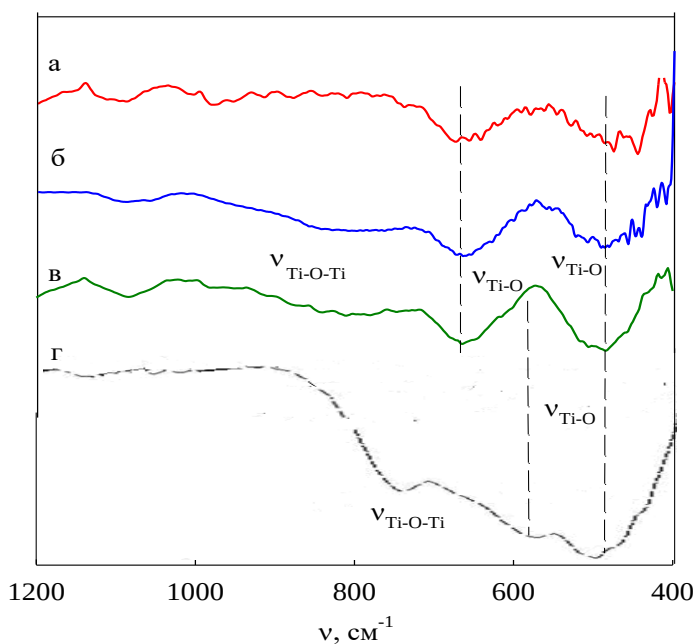
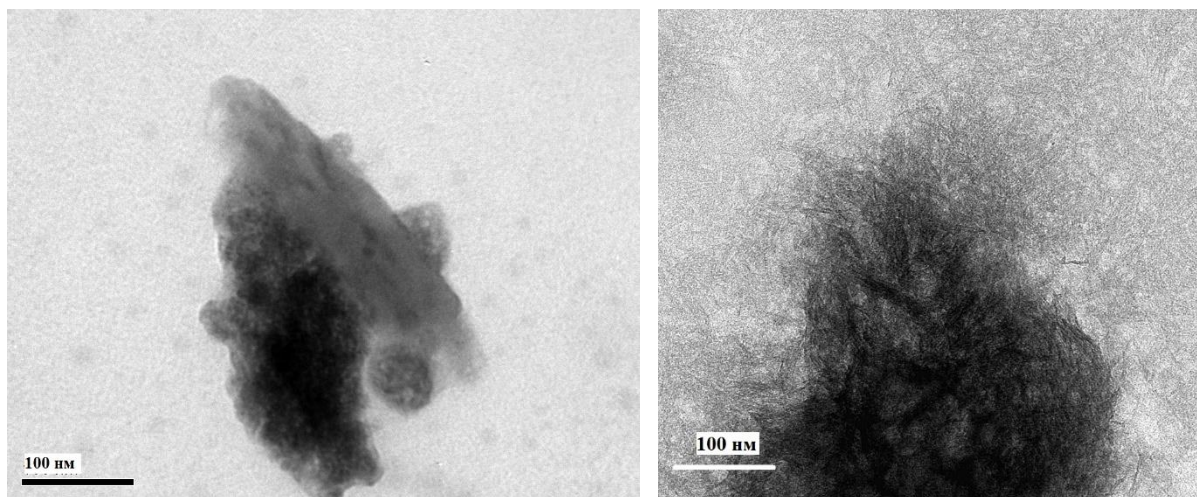


Рисунок 4 – ІЧ спектр зразку ГДТ, отриманого при висушуванні пентаном (а), бензолом (а, г) та нонаном (в). Зразок (а) додатково прожарювали при 500° С (г).

На TEM зображенні ГДТ, отриманого при сушінні нонаном, видно агрегат неправильної форми розміром кілька сотень нанометрів, який складається з первісних глобулярних наночастинок приблизно однакового розміру (3-5 нм), що утворюють так зване "мереживо" (рис. 5а). Іншими словами, частинки характеризуються досить пухкою упаковкою. Область, відтінена оцтовою кислотою, є менш контрастною.

Ще більш пухка структура утворюється при сушці бензолом (рис. 5б). У цьому випадку на TEM зображенні видно нанорозмірні волокна. Проміжки між нановолокнами являють собою так звані нанореактори (мезопори), у яких відбувається синтез шпінелі.



а

б

Рисунок 5 – ТЕМ зображення ксерогелю ГДТ, отриманого шляхом азеотропного сушіння нонаном (а) та бензолом (б). Первісні наночастинки відтінені оцтовою кислотою (а).

Результати хімічного аналізу, проведеного зі застосуванням методу СЕМ, наведено на рис. 6. Незважаючи на більш високу температуру кипіння нонанового азеотропу, після відмивання гідрогелю залишається н-нонан, про що свідчить наявність вуглецю у складі сорбенту (рис. 6а). Бензол після промивання видаляється повністю.

Спектр	В-стат.	С	О	Si	Ti	
Спектр 1	Д	6.22	70.68	0.16	22.95	
Спектр 2	Д	4.43	69.00	0.12	26.45	
Спектр 3	Д	4.73	71.39	0.08	23.79	
Спектр 4	Д	5.85	59.59	0.18	34.38	
Среднее		5.31	67.67	0.14	26.89	
Станд. отклонение		0.86	5.48	0.04	5.21	
Макс.		6.22	71.39	0.18	34.38	
Мин.		4.43	59.59	0.08	22.95	

а

Спектр	В-стат.	О	Si	Ti	Итого	
Спектр 1	Д	51.36	0.19	48.44	100.00	
Спектр 2	Д	47.28	0.14	52.58	100.00	
Спектр 3	Д	50.77	0.10	49.13	100.00	
Спектр 4	Д	37.43	0.19	62.38	100.00	
Среднее		46.71	0.16	53.13	100.00	
Станд. отклонение		6.44	0.04	6.42		
Макс.		51.36	0.19	62.38		
Мин.		37.43	0.10	48.44		

б

Рисунок 6 – Результати хімічного аналізу зразків ГДТ, висушених нонаном (а) та бензолом (б).

Незначні домішки силіцію пов'язані з їх наявністю у реагенті TiCl_4 .

Таким чином, при сушінні з використанням тієї або іншої органічної рідини (варіювання температури азеотропу) змінюється швидкість процесів конденсації (3.1), які супроводжуються утворенням координаційних зв'язків метал-кисень-метал. Утворений ГДТ є вільним від домішок органічної речовини, якщо для сушіння використовується бензол, молекули якого мають циклічну структуру. Навпаки, *n*-нонан (лінійні молекули) не видаляється при промиванні. Цим обумовлена більша контрастність ТЕМ-зображення для цього зразку.

3.2 Вплив умов сушіння на вміст нанореакторів у ГДТ та його гранулометричний склад

Різна температура азеотропного сушіння сорбентів, безумовно, впливає на формування їх пористої структури, яка є одним з факторів, що визначає швидкість сорбції. Рис. 7 ілюструє типові ізотерми адсорбції та десорбції азоту для деяких зразків ГДТ, отриманих при різних температурах сушіння. Ізотерми представлені у вигляді залежності об'єму адсорбованого азоту (V) від співвідношення тисків P/P_s (відносного тиску пари, який знаходиться у рівновазі з меніском). Згідно класифікації ІЮПАК, ізотерми відносяться до типу I: цей тип кривих має вигляд ізотерм з насиченням, аналогічно ізотермам Ленгмюрівського типу. Криві є випуклими відносно осі абсцис, вони демонструють швидке зростання в області низьких значень P/P_s , а при високих – переходять у плато. Такі ізотерми є характерними для мікропористих матеріалів. Граничні значення адсорбції залежать від об'єму мікропор.

На кривих для зразків, висушених з бензолом та нонаном, спостерігаються петлі гістерезису. У випадку зразку, висушеного пентаном, гістерезис практично не спостерігається, що є характерним для мікропористих матеріалів. За класифікацією де Бура, петлі для інших зразків відносяться до типу E (трикутна петля, локалізована в області крутого підйому ізотерми, гіпотенуза трикутника розвернута до нижньої осі абсцис) [132]. Така форма гістерезису свідчить про наявність глухих пор з однієї сторони, а також пор, які являють собою чергування

розширень-звужень. Більша петля гістерезису спостерігається для зразку, утвореного при температурі кипіння бензольного азеотропу 60.4 °С. Для цього ж зразку спостерігається найвищий підйом ізотерми.

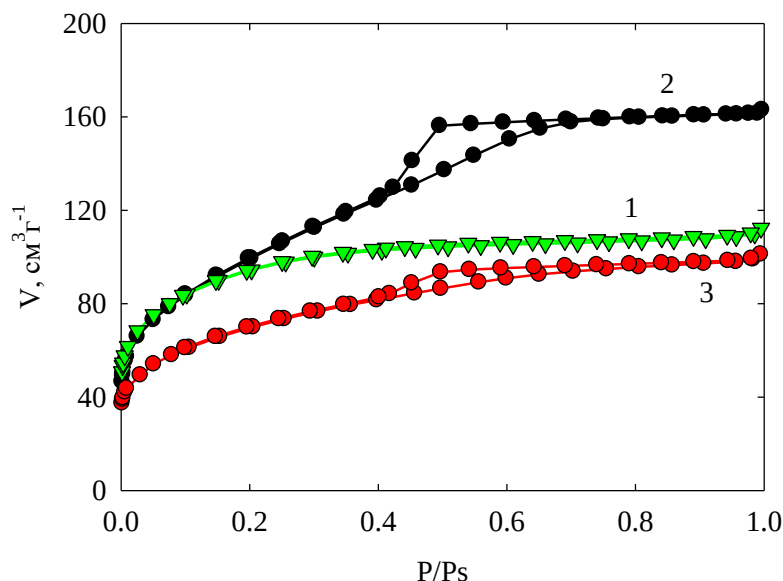


Рисунок 7 – Ізотерми адсорбції та десорбції азоту для зразків ГДТ, отриманих при азеотропному сушінні у пентані (1), бензолі (2) та нонані (3).

Як видно з табл. 2, мікропористість, розрахована за методом Дубініна-Радускевича, для всіх зразків поступово зменшується з підвищенням температури сушіння, тобто при переході від пентану до нонану. Проте при підвищенні температури сушіння від 35 до 69 °С, суттєво зростає вміст мезопор (нанореакторів), що, вірогідно, обумовлено злиттям мікропор. Підтвердженням цього є виражена тенденція зменшення мікропористості у цьому інтервалі. Подальше підвищення температури (до 95 °С) призводить до зменшення вмісту мезопор, що обумовлено їх злиттям. Дійсно, як свідчить диференційний розподіл пор за радіусами (рис. 8), на кривих спостерігаються два піки у випадку ГДТ, висушеного у середовищі пентану. При переході від нонану до бензолу інтенсивність максимумів збільшується, а при переході від бензолу до нонану – зменшується. Пік, локалізований в області більших пор, виявляється у вигляді плеча.

Таблиця 2 – Вплив умов азеотропного сушіння на пористість ГДТ²

Рідина	Т кипіння азеотропу, °C	Мікропори		Мезопори		Загальні параметри	
		V, см ³ г ⁻¹	S, м ² г ⁻¹	V, см ³ г ⁻¹	S, м ² г ⁻¹	V, см ³ г ⁻¹	S, м ² г ⁻¹
Пентан	34.6	0.11	285	0.07	35	0.18	320
Гексан	62.0	0.10	260	0.11	46	0.21	306
Бензол	69.4	0.09	230	0.16	58	0.25	288
Диізобутилен	82.0	0.09	205	0.10	32	0.19	237
Нонан	95.0	0.07	180	0.09	25	0.16	205

Слід зазначити, що в інтервалі температури сушіння 35-95 °C питома поверхня (S) зменшується, що обумовлено, передусім, зменшенням мікропористості.

Взагалі, екстремальний характер залежності мезопористості зразків, отриманих у середовищах аліфатичних вуглеводнів (ряд яких виглядає наступним чином: пентан, гексан, диізобутилен, нонан) можна пояснити впливом конкуруючих факторів: збільшенням температури азеотропного сушіння (сприяння конденсації за схемою 16) та зростанням довжини вуглеводневого ланцюга (протидія конденсації).

Температура сушіння та природа розчинника впливають на гранулометричний склад та механічну міцність отриманих зерен. Деяке збільшення розміру гранул (34-69 °C) викликано зшиванням частинок при підвищенні температури сушіння, а зменшення (69-95 °C) пов'язано із розтріскуванням гранул.

² Перед порометричними вимірюваннями зразки висушували при 150 °C.

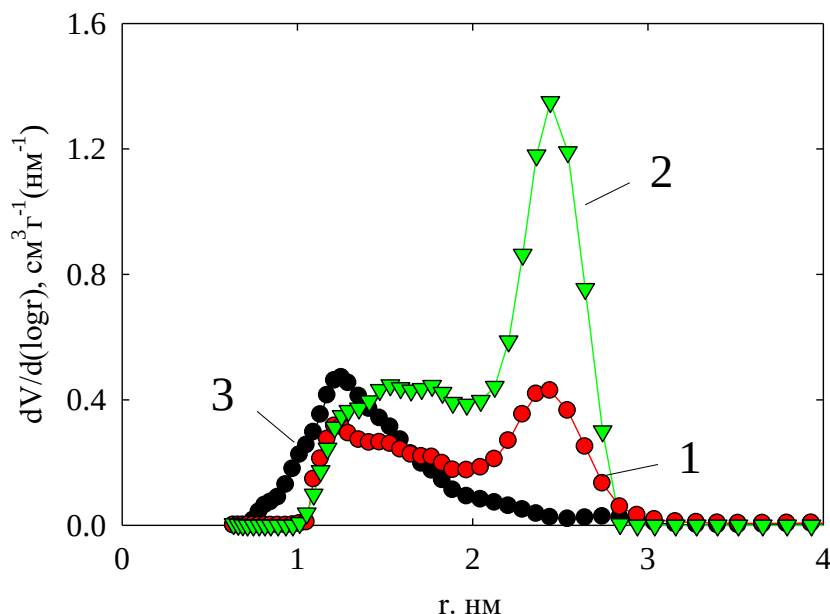


Рисунок 8 – Диференціальні порограми для зразків ГДТ, отриманих азеотропним сушінням у пентані (1), бензолі (2) та нонані (3).

Найбільший розмір гранул знайдено для зразка, висушеного у середовищі бензолу (рис. 9). Даний факт пояснюється тим, що з підвищенням температури сушіння до 69 °С посилюються конденсаційні процеси, які відбуваються за схемою (16). Це сприяє укрупненню гранул.

На оптичній фотографії зразку ГДТ, отриманого при сушінні бензолом, видно великі гранули (1 мм і більше), форма яких є близькою до сферичної (рис. 10). Зерна, розмір яких є більшим за 0.5 мм, являють собою зростки менших частинок. Водночас, помітні і менші зерна неправильної форми, такі гранули видаляються від основної фракції відсіванням.

Таким чином, підбираючи відповідний розчинник для азеотропного сушіння, можна спрямовано регулювати поверхню та пористість неорганічного іоніту. Це, безумовно, матиме вплив на перебіг його подальшого модифікування літійвмісними сполуками.

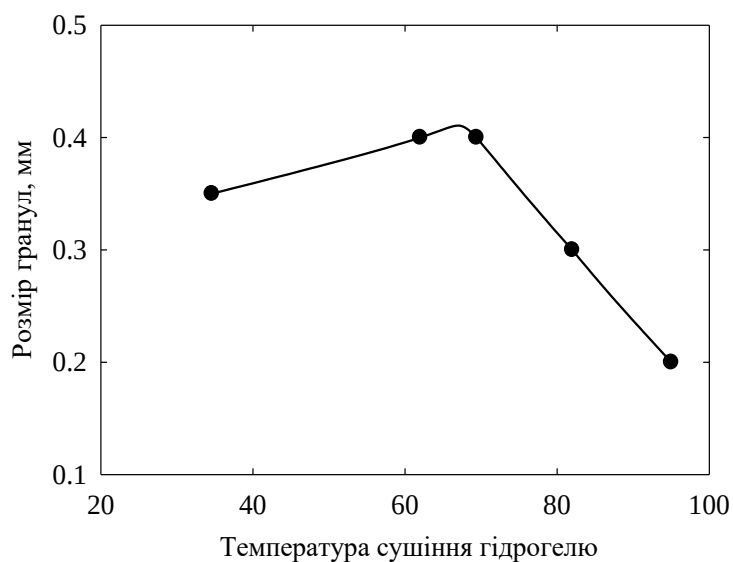


Рисунок 9 – Залежності міцності на стирання та ефективного розміру гранул ГДТ від температури азеотропного сушіння.

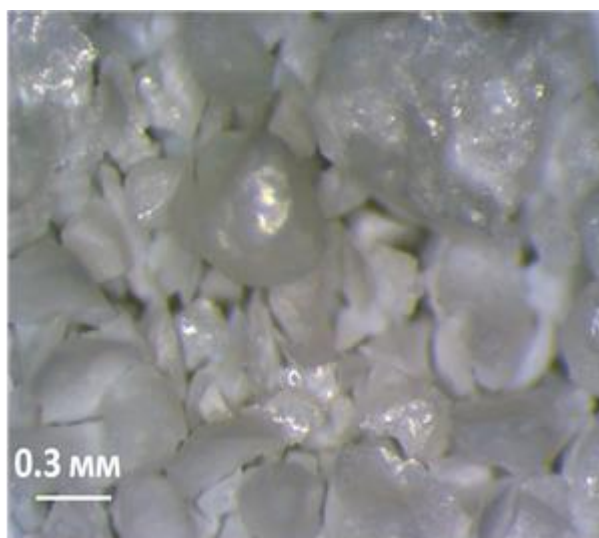


Рисунок 10 – Оптичне зображення гранул ГДТ. Зразок отримано при сушінні бензолом.

3.3 Макропористий ГДТ

Зразок ГДТ, отриманий гідротермальним методом, являє собою дрібнодисперсний порошок білого кольору, розмір зерен – менше 0.3 мм, домінують частинки приблизно однакового розміру (рис. 11). Зерна здебільшого неправильної форми, на поверхні зустрічаються зазубрини та вирости.

На ТЕМ-мікрофотографії домінують частинки, розмір яких становить декілька сотень нанометрів. Частинки – з нерівними краями (як заокругленими, так і зазубреними) (рис. 12). Такі частинки, вочевидь, є зростками менших частинок, проміжки між ними і утворюють макропори.

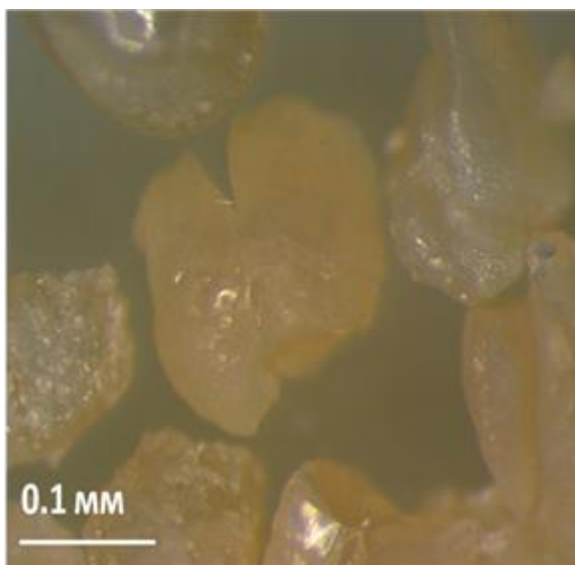


Рисунок 11 – Зерна ГДТ, отримані гідротермальним методом.

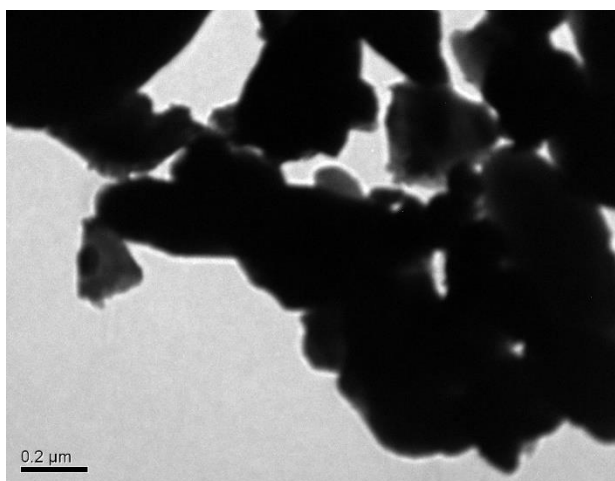


Рисунок 12 – ТЕМ-зображення ГДТ, отриманого гідротермальним методом.

Встановлено, що об'єм мікропор становить $0.02 \text{ см}^{-3} \text{ г}^{-1}$, мезопор – $0.03 \text{ см}^{-3} \text{ г}^{-1}$, а питома поверхня досягає $38 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. На відміну від зразків, отриманих при осадженні з розчину з наступним адіабатичним сушінням, матеріал характеризується підвищеним вмістом макропор (табл. 3). Проте об'єм мікро-

мезопор для зразка, синтезованого гідротермальним методом, є набагато меншим, про що свідчить порівняння з даними табл. 2.

Таблиця 3 – Макропористість зразків ГДТ

Метод синтезу	Розчинник	Температура, град С		Об'єм макропор, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$
		осадження	сушіння	
Осадження з розчину	Пентан	20	34.6	0.25
	Гексан		69.4	0.22
	Бензол		95.0	0.23
Гідротермальний	0.11	400	20	0.45

Варто очікувати, що пориста структура впливатиме на вміст літійвмісної фази при модифікуванні ГДТ.

3.4 Трансформація водневих форм ксерогелів ГДТ при термообробці

У цьому підрозділі з'ясовано вплив умов синтезу зразків ГДТ на їх питому поверхню. На підставі отриманих результатів встановлено умови синтезу вихідної неорганічної матриці, що дозволяють отримати матеріал, який характеризується найбільш розвиненою поверхнею.

Для прикладу на рис. 13 наведено дані термогравіметричних досліджень для зразку, отриманого при азеотропному сушінні з використанням бензолу.

Диференціальна термограма демонструє кілька піків. Нагрівання до 70 °С не призводить до помітної втрати води, адже основна її кількість видаллялася при сушінні. Подальше підвищення температури до 100 °С призводить до втрати незв'язаної та зв'язаної води. Слід особливо зазначити, що ендопік на термограмі, який зумовлений дегідратацією, накладається на більш яскраво виражений ендоефект, що проявляється при 160 °С. При цьому видаляється не тільки незв'язана та зв'язана вода, але й вода, що вивільнюється внаслідок реакції (3.1).

Невеликий ендоефект при 220 °С, зумовлений видаленням NH_3 , а екзоефект при 500 °С – кристалізацією.

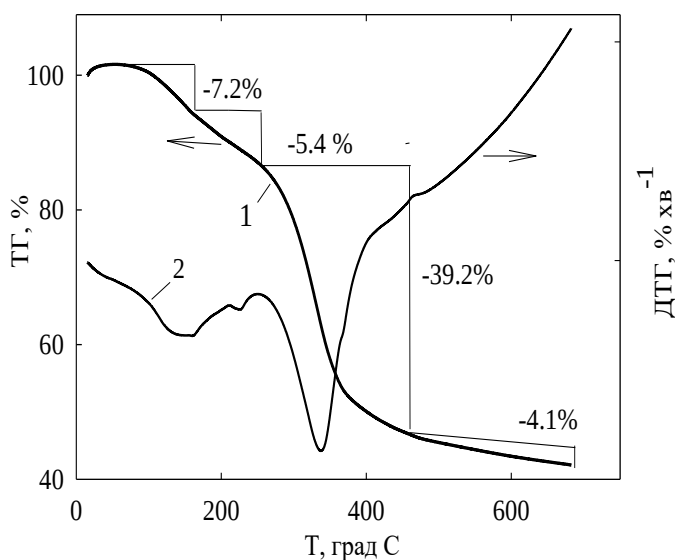


Рисунок 13 – Дані ТГА та ДТГА аналізу для ксерогелю ГДТ.

При термообробці відбувається дегідратація ксерогелю ГДТ, проте вода, яка видаляється, не може бути точно ідентифікована за термограмою – границя між різними типами води є розмитою.

Розглянемо більш детально процеси, які відбуваються при термообробці ГДТ. На рис. 14 наведено рентгенограми для ксерогелю гідратованого діоксиду титану, термообробленого при 200 та 500 °С. У першому випадку на рентгенограмі простежується виражене гало. Для зразку, прожареного при більш високій температурі, на рентгенограмі помітні вузькі інтенсивні рефлекси, наприклад, при 24.8°, 37.3°, 47.6°, 53.5°, 55.1° та 62.2°³. Цим пікам відповідають індекси Міллера (101), (004), (200), (105), (211) та (204) відповідно. Анатаз кристалізується у тетрагональній сингонії, упаковка атомів кисню – кубічна об'ємноцентрована, кожний іон титану оточений шістьма іонами кисню O^{2-} , а кожний іон кисню – трьома іонами Ti^{4+} . Просторова група для цієї модифікації – $I4_1/amd$, параметри

³ JCPDS, Card no. 21-1272

елементарної комірки становлять $a=3.777\pm0.001\text{\AA}$, $c=9.476\pm0.004\text{\AA}$, а її об'єм – $135.2\pm0.2\text{\AA}^3$.

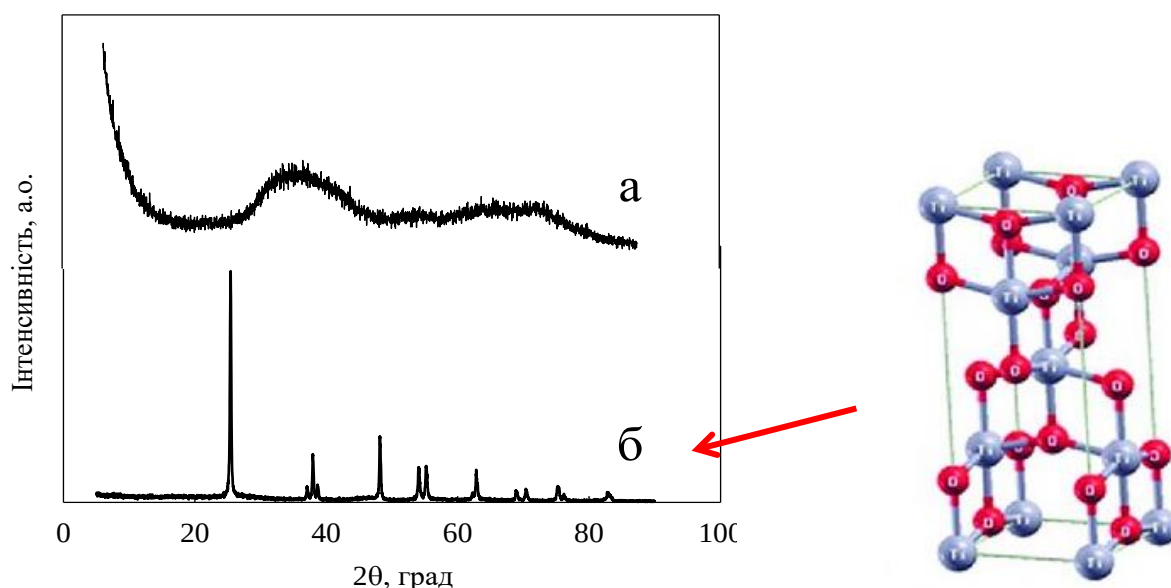


Рисунок 14 – Рентгенівські дифрактограми для зразків гідратованого діоксиду титану, прожареного при 200° (а) та 500° С (б). Гідрогель ГДТ сушили за допомогою бензолу.

У випадку прожарювання ГДТ, попередньо імпрегнованого гідроксидом літію, утворюється інша модифікація TiO_2 , що буде розглянуто у наступному підрозділі.

3.5 Утворення літійвмісної фази у діоксиді титану

У цьому підрозділі встановлено вплив вмісту нанореакторів у ГДТ на вміст літійової шпінелі, утворення якої встановлено методом рентгенофазового аналізу. Шпінель утворювалася у порах ГДТ при прожарюванні зразків, імпрегнованих LiOH . За даними термогравіметрії, втрата зв'язаної та незв'язаної води є значно меншою у порівнянні з неімпрегнованим гідратованим діоксидом титану (рис. 15, порівняти з рис. 13). Це показано на прикладі ГДТ, висушеному у середовищі

бензолу. Менша втрата води зразком, що містить LiOH, обумовлена тим, що луг утримує воду сильніше, аніж поверхня ГДТ. Кристалогідрат LiOH·H₂O втрачає воду лише при 600 °С (температура плавлення становить 450-470 °С). Основна втрата води відбувається в інтервалі 350-400 °С.

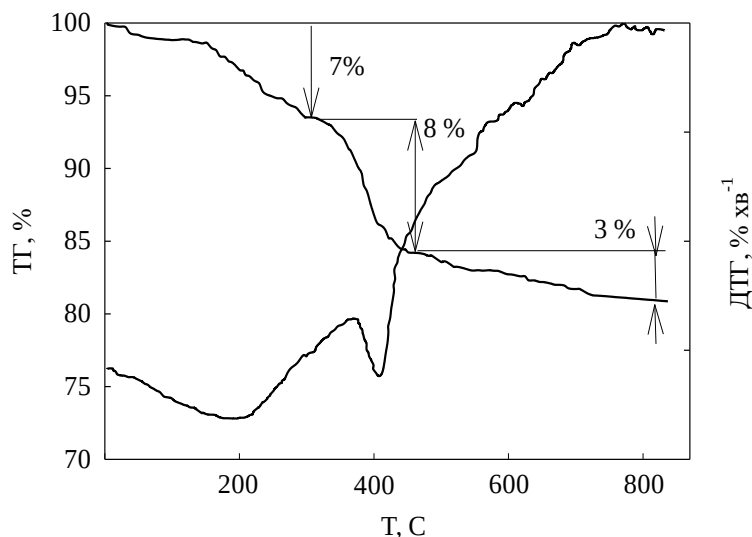
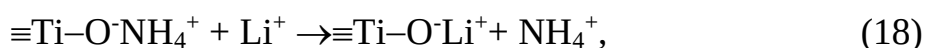
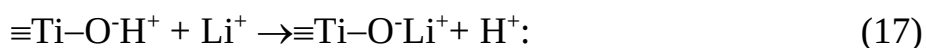


Рисунок 15 – Дані термогравіметричного аналізу для зразку ГДТ, імпрегнованого LiOH.

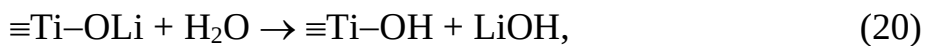
Слід зазначити, що у порівнянні з неімпрегнованим зразком (280-380 °С), цей інтервал є вузьким і зсунутим у бік вищих температур, а ступінь дегідратації є значно меншим. Це, безперечно, пов'язано з переходом гідроксиду з амонійної та водневої у літійзаміщену форму:



що відбувається при імпрегнуванні. При втраті зв'язаної та незв'язаної води відбувається асоціація заміщених груп:



а підвищення температури призводить до гідролізу:



адже заміщену форму можна формально розглядати як сіль слабкої кислоти та сильної основи. В результаті гідролізу частина функціональних груп знаходиться у водневій формі, що зумовлює конденсацію при 350-400 °С.

Підтвердженням припущення про перебіг трансформацій (17)-(20) є дані ІЧ спектроскопії (рис. 16). У цьому випадку вельми показовими є ділянки спектрів в області 4000-1000 cm^{-1} . ІЧ спектри демонструють характерні смуги, які відповідають валентним коливанням гідроксильних груп в області 2680–3860 cm^{-1} , деформаційним коливанням молекул води (1600 cm^{-1}), деформаційним коливанням Me–OH (1500-1000 cm^{-1}). При переводі гідратованого діоксиду титану у заміщену форму характерна високочастотна смуга груп OH залишається, проте її інтенсивність дещо зменшується внаслідок перебігу іонного обміну (17). З тієї ж причини спостерігається зменшення інтенсивності смуги при 1500 cm^{-1} та її розщеплення на дублет, що, вірогідно, відповідає деформаційним коливанням Ti–OH та Li–OH.

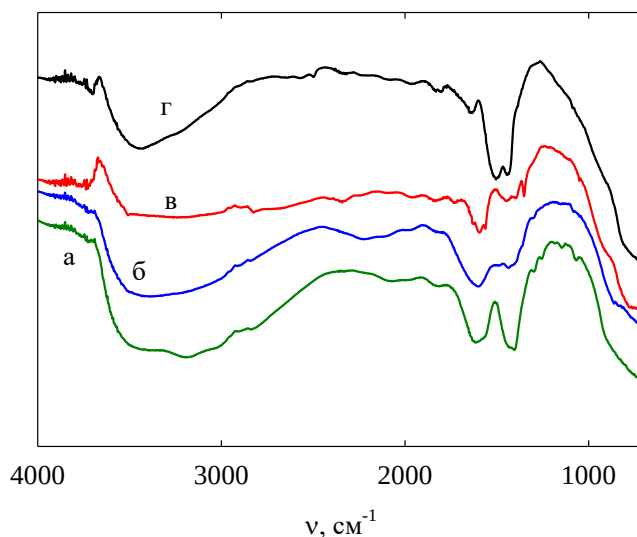
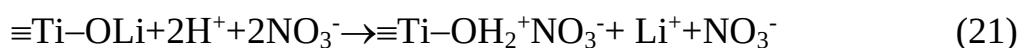


Рисунок 16 – ІЧ спектри зразків: водневої (а) та Li-заміщеної форми (б) гідратованого діоксиду титану, Li-заміщеної форми, термообробленої при 500 °С (в) та переведеної до водневої форми регенерацією кислотою з наступною регенерацією електромембранним методом (г).

При 500° С на термограмі спостерігається слабо виражений екзоефект, обумовлений кристалізацією. На цей екзоефект, вочевидь, накладається ендоефект, обумовлений плавленням LiOH у порах. Для цього зразку коливання, характерні для груп OH та молекул води, виражені досить слабо, а смуга при 1500 см⁻¹ зсувається до низькочастотної області та розщеплюється на три складові, які можуть відповідати Li–OH та двом типам Ti–OH груп (див. рис. 16). Отже, наявність таких смуг свідчить про перебіг гідролізу за схемою (20). Для цього ж зразка, переведеного у водневу форму за схемами:



Триплет Ti–OH перетворюється на дублет, таким чином, регенований матеріал містить нерівноцінні Ti–OH групи (тут схема (22) відповідає електрохімічній регенерації). При цьому посилюється інтенсивність смуг, характерних для коливань молекул води та –OH груп.

Широкий екзопік спостерігається на термограмі при 550-650 °С, що пов'язано з поліморфними перетвореннями кристалічних речовин, утворених при нижчій температурі.

Розглянемо тепер фазовий склад утворених матеріалів. Рентгенівські дифрактограми зразків після прожарювання мають складний характер, що виявляється у великій кількості піків, які важко ідентифікувати. Після відмивання кислотою, витримці у розчині LiOH та відмивання від лугу, дифрактограми спрощуються, оскільки при обробці кислотою хімічно нестійкі фази видаляються.

Дані рентгенофазового аналізу свідчать про початок кристалізаційних процесів ще при 400 °С, а для зразку, отриманому при 500 °С, вже спостерігаються гострі рефлекси (рис. 17). Зразок, прожарений при 500 °С, складається з анатазу та

літій-титанової шпінелі LiTi_2O_4 (табл. 4). За вищих температур утворюється фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ⁵. Для зразка, одержаного при 700 °С, додатково знайдено фазу рутилу.

Розмір ділянок когерентного розсіювання розраховано за напівшириною рефлексів з використанням формули Шерера [133]:

$$D = \frac{K\lambda}{(\Delta^2 - \Delta_0^2)^{0.5} \cos \theta} \quad , \quad (23)$$

де $K = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0.9$. Тут D – розмір кристалітів, λ – хвильове число, Δ – ширина рефлексу на напіввисоті, Δ_0 – аналогічний параметр, який пов'язано з вимірювальним приладом (ця величина визначається за допомогою стандарту LaB_6), θ – кут, який відповідає максимуму рефлексу.

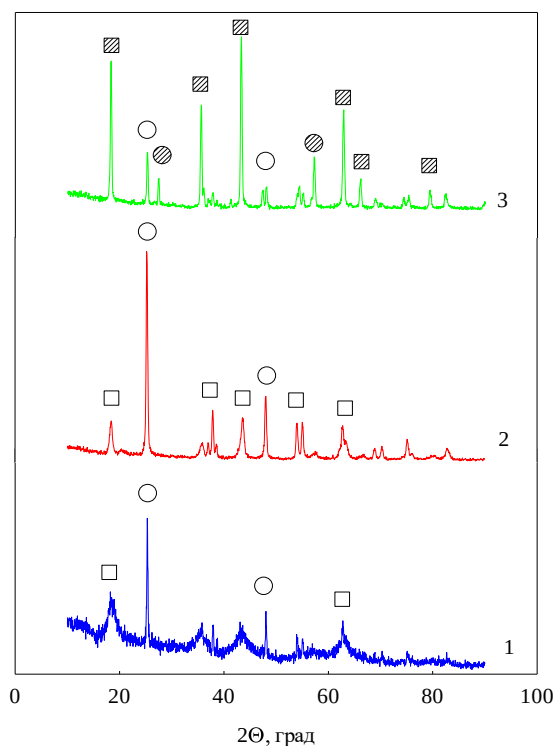


Рисунок 17 – Рентгенівські дифрактограми для зразків, що містять літієву шпінель. ГДТ висушували у середовищі бензолу. Температура термообробки становила 400 (1), 500 (2) та 700 °С (3). Незаштриховані символи: квадрат – LiTi_2O_4 , коло – анатаз. Заштриховані символи: квадрат – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, коло – рутил.

⁴ JCPDS Card no 82-2318

⁵ JCPDS Card no 49- 0207

Таблиця 4 – Дані рентгенівського аналізу для зразків літій-титанової шпінелі
(ГДТ висушено у середовищі бензолу)

Температура прожарювання, град С	Фаза	Середній розмір первісних частинок, нм	Сингонія, просторова група
500	Анатаз, 76,4%	17.7	Тетрагональна, I4 ₁ /amd
	LiTi ₂ O ₄ , 23,6%	18	Кубічна, Fd3m
600	Анатаз, 78 %	19	Тетрагональна, I4 ₁ /amd
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , 22 %	14	Кубічна, Fd3m
700	Анатаз, 32 %	20	Тетрагональна, I4 ₁ /amd
	Рутил, 46.2 %	20	Тетрагональна, P4 ₂ /mmm
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , 21.8%	9	Кубічна, Fd3m

З таблиці видно, що зі збільшенням температури прожарювання спостерігається тенденція до збільшення зерен нанокристалітів фази TiO₂, яка відіграє роль зв'язуючого. Водночас зменшується розмір зерен літійової шпінелі.

Встановлено, що кількість літійвмісної шпінелі, яка співіснує з TiO₂, корелює зі вмістом мезопор-нанореакторів у ГДТ (рис. 18).

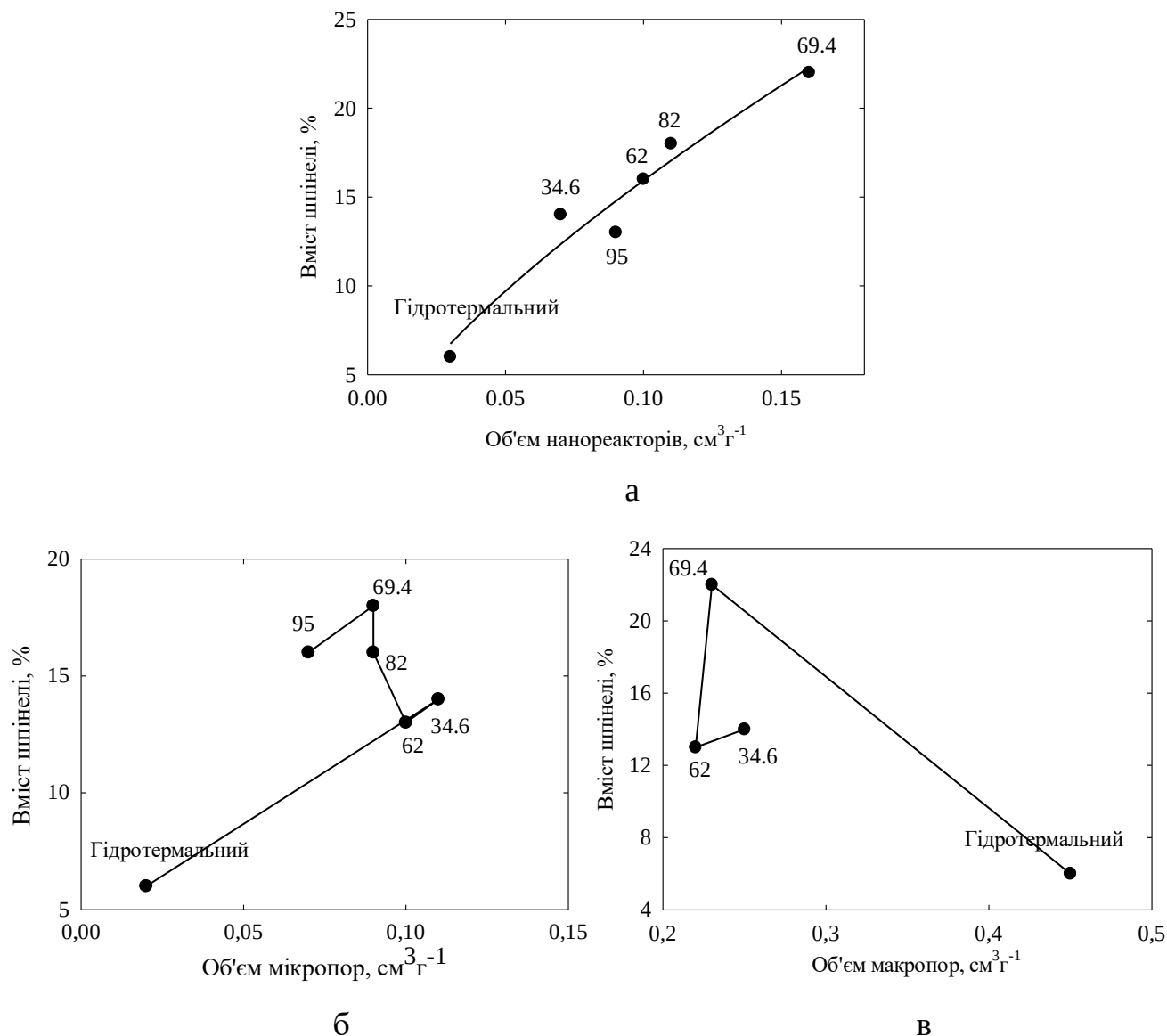


Рисунок 18 – Залежність вмісту шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ від об'єму нанореакторів (а), мікропор (б) та макропор (в).

Отриману залежність можна представити у вигляді ступеневої функції:

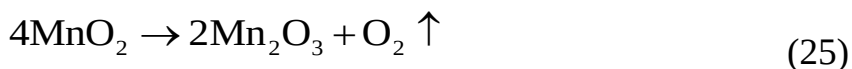
$$y = aV_{nr}^b \quad (24)$$

Тут y – вміст шпінелі, V_{nr} – об'єм нанореакторів, a та b – емпіричні коефіцієнти. Водночас, кількість шпінелі не корелює з об'ємом мікро- та мезопор. Таким чином, можна зробити висновок, що вміст селективної складової оксидного сорбенту залежить від вмісту нанореакторів у ксерогелі ГДТ: чим більший їх об'єм, тим більше шпінелі утворюється при прожарюванні сорбенту, імпрегнованого LiOH .

3.6. Композиційні сорбенти на основі TiO_2 , що містять марганцеву шпінель

Як показано у розділі 1, манганати літію після видалення останнього, тобто переведені у Н-форму, виявляють підвищену селективність до іонів Li^+ . На жаль, такі речовини можуть бути отримані лише у дрібнодисперсному вигляді і не можуть бути використані для наповнення сорбційних колон. Доцільним видається інкорпорування наночастинок манганатів до аморфної неорганічної іонообмінної матриці. Передбачається, що манганати забезпечать селективність до Li^+ , а нанорозмірність частинок наповнювача – високу швидкість сорбції.

Передусім досліджено фазові перетворення сорбенту, одержаного з ГДМ. На рис. 19 наведено дані термогравіметричного аналізу. Незначна втрата незв'язаної води спостерігається до 70°C . Надалі спостерігається втрата незв'язаної та зв'язаної води, а також води, що вивільнюється при конденсації $-\text{OH}$ груп. Цим процесам відповідає ендопік при 250°C . Невеликий екзопік при 580°C відноситься до кристалізації. При температурі $\approx 530^\circ\text{C}$ відбувається трансформація $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$:



Проте цей ефект на дериватограмі не виявляється. Надалі відбувається подальша низка перетворень, вивчення механізму яких виходить за рамки даної роботи.

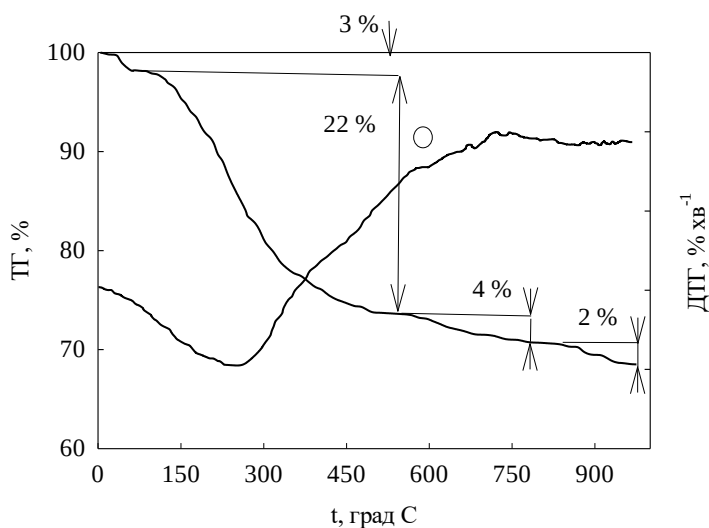


Рисунок 19 – Дані термогравіметричного аналізу Li-форми ГДМ. Колом позначено екзопік, який відповідає утворенню LiMn_2O_4 .

За даними рентгенофазового аналізу, кристалізація при 580 °С призводить до утворення манганату літію складу LiMn_2O_4 ⁶. Сингонія відноситься до кубічної, а параметр елементарної комірки становить 8.23 Å. Добавляння шпінелі до ГДТ з наступним прожарюванням при 600 °С призводить до утворення композиту: на рентгенограмі спостерігаються рефлекси, характерні для анатазу та для літій-марганцевої шпінелі (рис. 20) [134].

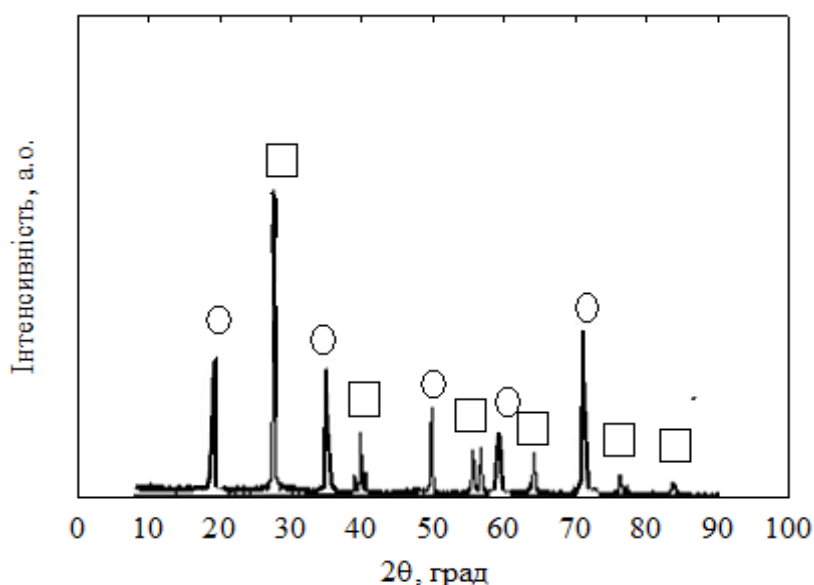


Рисунок 20 – Рентгенівська дифрактограма композиту, який містить анатаз (квадратики) та LiMn_2O_4 (кружечки).

Введення шпінелі до TiO_2 на стадії формування аморфного ГДТ призводить до зменшення розміру гранул з однієї сторони (рис. 21) та до зменшення їх механічної міцності (при значному вмісті цієї добавки) – з іншої. Розподіли гранул за розмірами являють собою типові гаусіани, які зсуваються в область менших значень діаметру частинок (d) зі збільшенням вмісту шпінелі. При великому вмісті шпінелі ($\text{Ti:Mn}=1:1$) утворювався дрібнодисперсний порошок, розмір частинок був меншим 0.1 мкм. На поверхні гранул помітні чорні із металевим блиском частинки шпінелі мікронних розмірів (рис. 22). У випадку меншого вмісту шпінелі

⁶ JCPDS Card no. 35-0782

наночастинки останньої (10-20 нм) розподілені в об'ємі TiO_2 . Ці частинки є більш контрастними у порівнянні з частинками TiO_2 і затіняють їх.

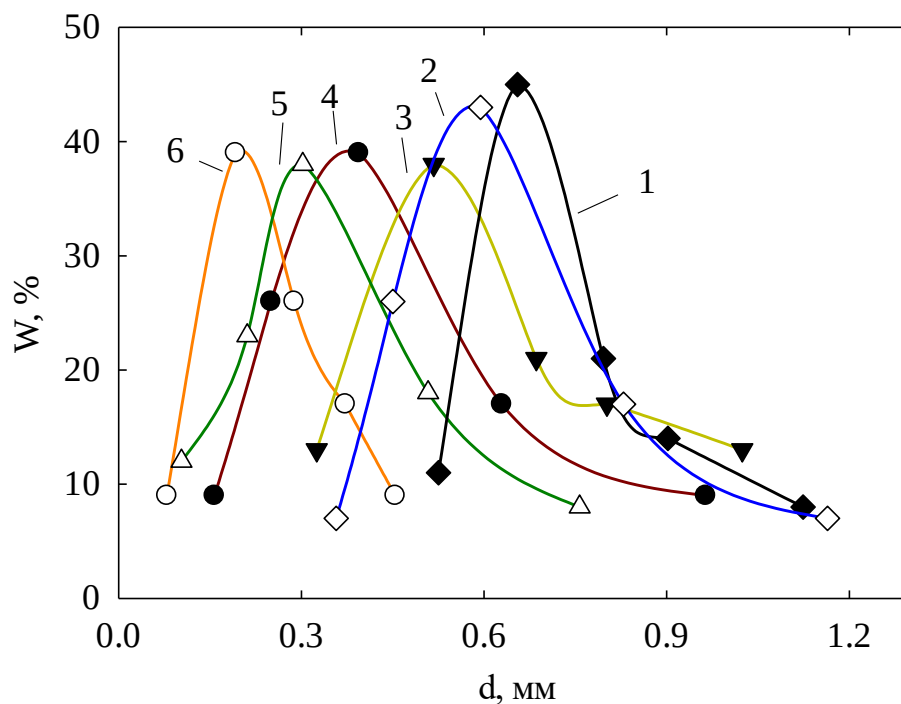


Рисунок 21– Розподіл частинок за розмірами: Сорбенти: TiO_2 (1) та TiO_2 , що містить шпінель LiMn_2O_4 (2-6). Мольне співвідношення $\text{Ti}:\text{Mn}$ становило 1:0 (1), 1: 0.05 (2), 1: 0.1 (3), 1: 0.2 (4), 1: 0.3 (5), 1: 0.4 (6).

Механічна міцність TiO_2 на стирання становить 90 %. Добавка шпінелі при мольному співвідношенні $\text{Ti}:\text{Mn} = 1:0.05$ практично не погіршує міцність. Незначне погіршення спостерігається й для зразку зі співвідношенням $\text{Ti}:\text{Mn} = 1:0.2$ (85 %). Для сорбенту з більш високим вмістом Mn ($\text{Ti}:\text{Mn} = 1: 0.4$) знайдено значно меншу міцність на стирання (61 %). Зважаючи на це, вказаний зразок, а також матеріал із мольним співвідношенням $\text{Ti}:\text{Mn} = 1:0.4$ далі не досліджувалися.

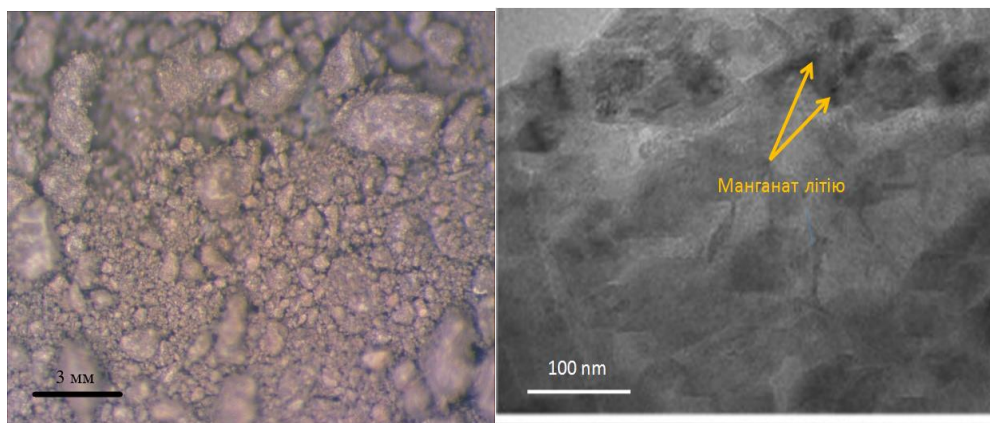


Рисунок 22 – Мікрофотографія гранул композиту на основі TiO_2 (а), ТЕМ зображення первісних наночастинок шпінелі, інкорпорованих до TiO_2 (б). Мольне співвідношення $\text{Ti}:\text{Mn}$ становило 1:1 (а) та 1:0.05 (б).

Літієва шпінель характеризується вираженою мезопористою структурою. На диференціальному розподілі пор за радіусами простежуються два близько розташовані піки при 5 та 10 нм (рис. 23).

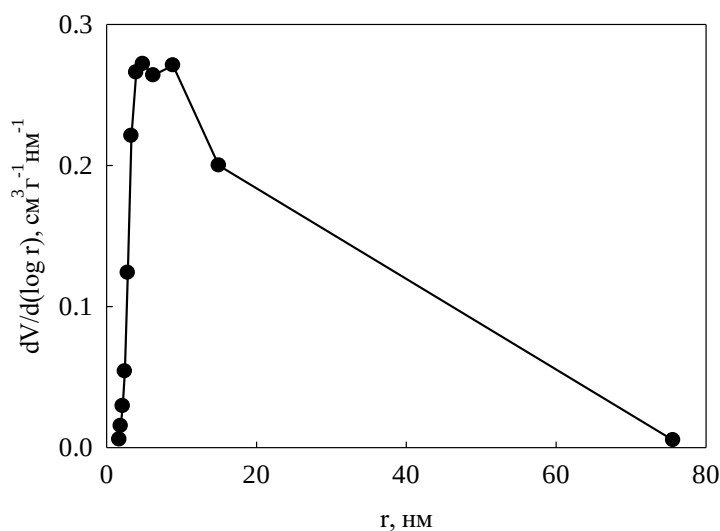


Рисунок 23 – Диференціальний розподіл пор для зразка LiMn_2O_4 .

Як і у випадку прожарених зразків на основі діоксиду титану, площа питомої поверхні літієвої шпінелі становить $73 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, що обумовлено вкрай низькою мікропористістю (як видно з табл. 5, порядок величини об'єму мікропор становить лише $10^{-3} \text{ м}^3 \text{ г}^{-1}$). При цьому дещо зменшується внесок мезопористості до

загального об'єму пор, який визначається методом адсорбції-десорбції азоту. Якщо для TiO_2 такий внесок становить 17%, то для зразку з високим вмістом шпінелі ($\text{Ti:Mn}=1:0.4$) – 45 %. Зменшення питомої поверхні при цьому досягає 21 %. Збільшення мезопористості, безсумнівно, полегшить переніс іонів у фазі сорбенту.

Таблиця 5 – Вплив вмісту LiMn_2O_4 на пористу структуру TiO_2

Мольне співвідношення Ti:Mn	Об'єм, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$			Площа питомої поверхні, $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$
	мікропор	мезопор	сумарний	
1:0 (TiO_2)	0.23	0.05	0.29	290
0:1 (LiMn_2O_4)	2.31×10^3	0.23	0.23	73
1: 0.05	0.22	0.05	0.29	280
1: 0.1	0.20	0.04	0.24	265
1: 0.2	0.18	0.04	0.22	240
1: 0.3	0.13	0.03	0.16	218
1: 0.4	0.11	0.03	0.14	193

З іншої сторони, позитивним впливом низького вмісту мікропор може бути відсутність селективних центрів сорбції іонів жорсткості та лужних металів. Сорбція іонів Li^+ має відбуватися за рахунок інтеркаляції. Результатом інкорпорування наночастинок шпінелі до TiO_2 є помітна тенденція до зменшення мікропористості і, відповідно, питомої поверхні. Проте при цьому в аморфному сорбенті з'являються нанокристаліти – осередки селективної сорбції Li^+ .

3.7 Титан-марганцеві сорбенти

У цьому підрозділі наведено дані дослідження сорбентів, отриманих з титан-марганцевого гідрогелю. Гідрогель утворювався за схемою (6), мольне співвідношення $Ti:Mn$ становило 2:1, 1:1, 1:2. Для забезпечення якомога більшого вмісту нанореакторів у ксерогелі, застосовували азеотропний метод сушіння із використанням бензолу як робочої рідини. Ксерогелі із вказаним мольним співвідношенням металів імпрегнували 1 М розчином $LiOH$ та прожарювали при 600 °C (як показано у розділі 4, для сорбентів, отриманих саме за цих умов, досягається оптимальне поєднання швидкості сорбції та селективності до іонів Li^+). Досліджено також вплив температури прожарювання на фазовий склад сорбенту, отриманого з гідрогелю з мольним співвідношенням $Ti:Mn$ 1:1. Такий сорбент характеризується високим вмістом літєвої шпінелі. З іншої сторони, матеріал можна одержати у вигляді великих гранул, що дозволяє його використовувати в ролі наповнювача іонообмінних колон.

3.7.1 Вплив температури на фазовий склад сорбентів

Перш за все, розглянуто матеріали, отримані з ксерогелю, який характеризується мольним співвідношенням $Ti:Mn$ 1:1. Після прожарювання, літій-заміщені титано-марганцеві сорбенти отримано у вигляді гранул неправильної форми (рис. 24). Гранули – чорні з металевим блиском, їх середній розмір – 0.9-1.5 мм. Вони характеризуються значною механічною міцністю: міцність на стирання становить > 99 %.

Отримані сорбенти відносяться до наноматеріалів: як приклад на рис. 3.25а,б наведено ТЕМ зображення для зразка, прожареного при 700 °C, Форма первинних частинок є близькою до сферичної, їх розмір становить приблизно 15-40 нм, наночастинки утворюють агрегати розміром 50-400 нм, як видно із зображення СЕМ (рис. 3.25в,г). Відсутність зображень наночастинок, які контрастують із іншими, свідчить про те, що титан входить до складу усіх наявних фаз.

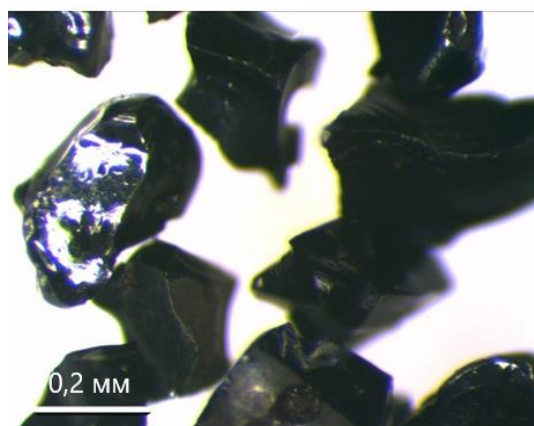
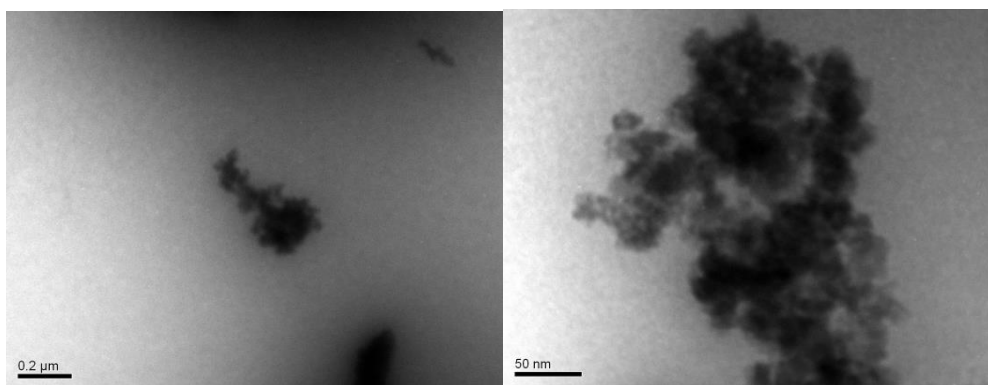
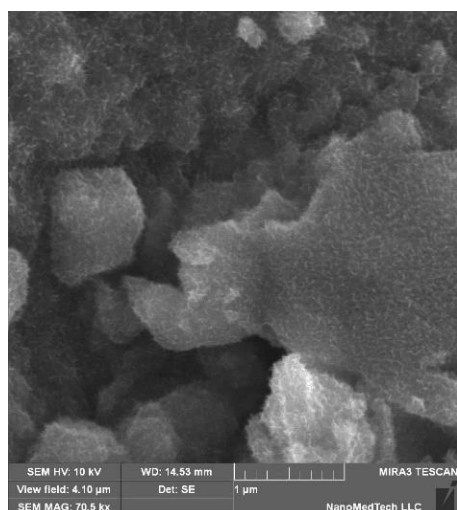


Рисунок 24 – Фотографія гранул титано-марганцевого сорбенту, зроблена з використанням оптичного мікроскопу.

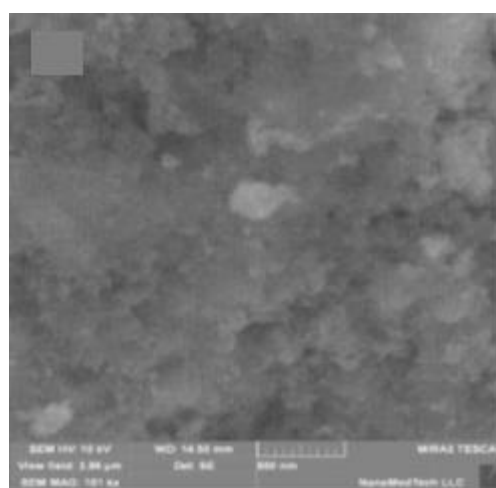


а

б



в



г

Рисунок 25 – ТЕМ та СЕМ зображення титано-марганцевого сорбенту, прожареного при 600 °С.

У відповідності з даними термогравіметричного аналізу, втрата маси ксерогелю ГДТМ, імпрегнованого LiOH, внаслідок дегідратації є дуже малою і становить 16 % (рис. 26). Проте ендотермічний ефект маскує екзопіки, які обумовлені кристалізацією. Незважаючи на це, слабо виражені екзоэффекти спостерігаються в інтервалі 450-600 °С. Кристалізаційні перетворення відбуваються й при температурі, яка перевищує 700 °С.

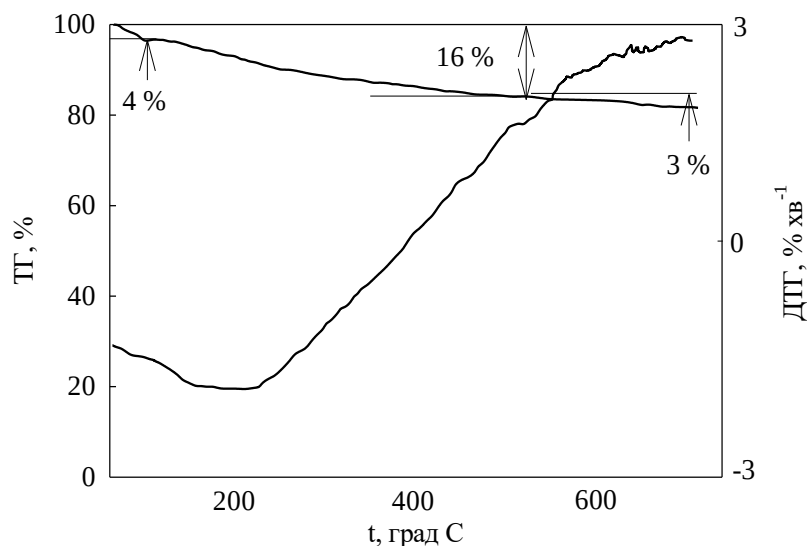


Рисунок 26 – Термограма зразку титано-марганцевого сорбенту, імпрегнованого LiOH. Вихідний сорбент ГДТМ містив Ti та Mn у мольному співвідношенні 1:1.

Як і у випадку титанатів літію, рентгенограма сорбентів після прожарювання, невідмитих кислотою, містить багато рефлексів, які важко ідентифікувати. Проте відмивання кислотою призводить до видалення деяких фаз. Результатом цього є збільшення мезопористості (рис. 27).

Після відмивання кислотою з наступним насиченням сорбенту іонами Li^+ , у сорбенті знайдено 2 фази: фазу рутилу та фазу $\beta\text{-MnO}_2$ (температура прожарювання становила 500 °С) або титан-марганцевої шпінелі, яка утворювалася за вищих температур (рис. 28, табл. 6). Слід особливо зазначити, що на відміну від сорбентів на основі TiO_2 , у якому функцію зв'язуючого виконує анатаз, для титано-марганцевих сорбентів цю роль відіграє рутил.

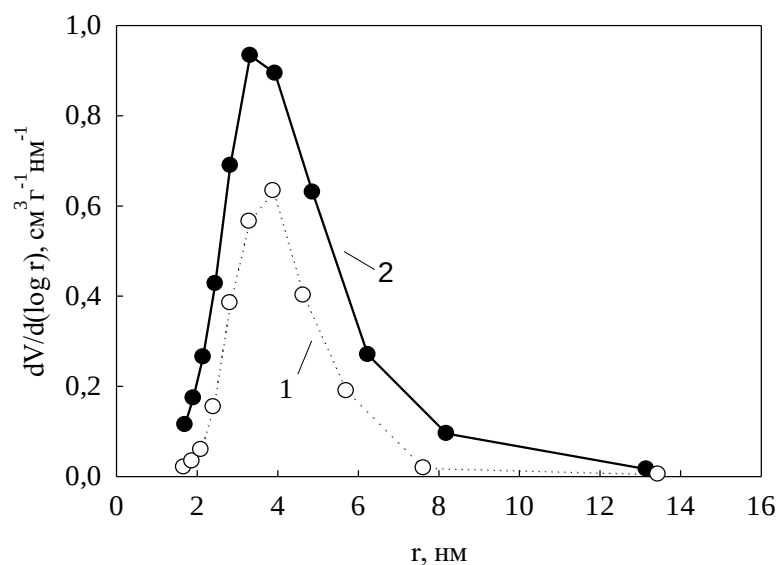


Рисунок 27 – Диференційний розподіл пор за радіусами для титан-марганцевого сорбенту до (1) та після (2) прожарювання при 500 °С.

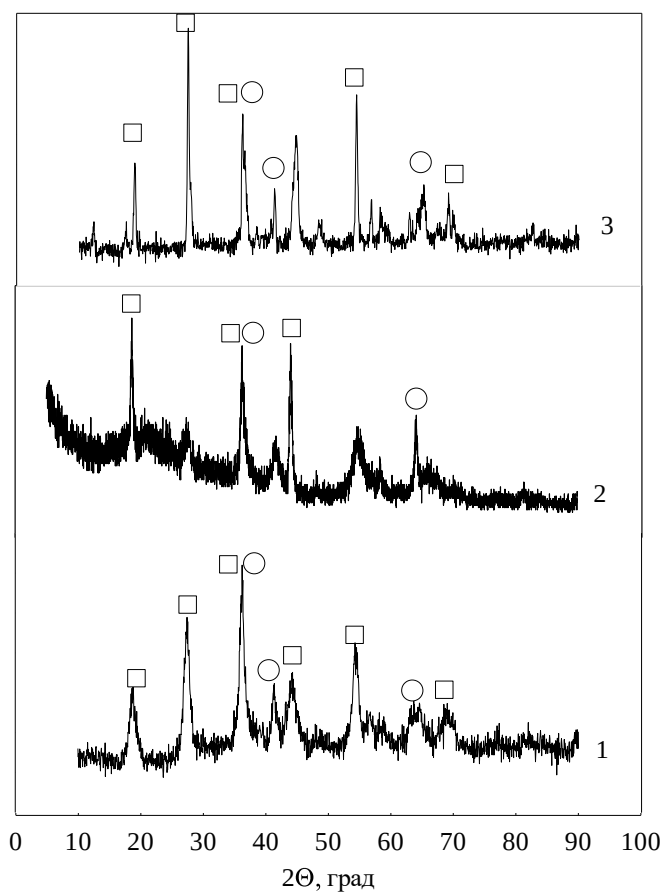


Рисунок 28 – Рентгенограми сорбентів, отриманих з ГДТМ. Гідрогель висушували бензолом, насичували LiOH, прожарювали при 500 (1), 600 (2) та 700 °С (3), та переводили у Li-форму. Квадрати –шпінель, кружечки – рутил.

Аналіз даних рис. 28 та табл. 5 дозволяє заключити, що шпінель утворюється при температурі 600-700 °С. З підвищенням температури спостерігається тенденція до зменшення кількості мангавмісної складової. При більш високих температурах утворюються хімічно нестійкі фази, які видаляються при промиванні кислотою.

На склад шпінелі впливає також і вихідне співвідношення металів у ГДТМ.

Таблиця 6 – Дані рентгенофазового аналізу для зразків літій-титано-марганцевої шпінелі

Температура прожарювання, град С	Фаза	Середній розмір первісних частинок, нм	Сингонія, просторова група
500	Рутил, 49,1%	11.5	Тетрагональна, I4 ₁ /amd
	β-MnO ₂ , 50,9%	19.5	Тетрагональна, P42/mnm
600	Рутил, 50.1 %	21	Тетрагональна, P42/mmm
	LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄ , 40.9 %	22.5	Кубічна, Fd3m
700	Рутил, 59.3 %	34	Тетрагональна, P42/mmm
	Li _{0.75} Mn _{0.25} Ti ₂ O ₄ , 40.7%	26.7	Кубічна, Fd3m

3.7.2 Вплив вихідного складу ГДТМ на склад шпінельовмісних сорбентів

Склад сорбентів, який формується при прожарюванні, дуже залежить від співвідношення титану та марганцю у реакційній суміші і, відповідно, у ГДТМ. У цьому підрозділі наведено дані для матеріалів, термооброблених при 600 °С. Спільним для всіх сорбентів є те, що зв'язуючою складовою є рутил. Це відрізняє сорбенти, отримані з ГДТМ від матеріалів, вихідною речовиною для синтезу яких є ГДТ. Проте матеріали розрізняються за складом та вмістом шпінелі. Отримані дані для всіх сорбентів, синтезованих при 600 °С, наведено у табл. 7, а рис. 29 ілюструє рентгенограми для зразків, отриманих з ксерогелю ГДТМ, який характеризується мольним співвідношенням Ti:Mn 2:1 та 1:2.

Таблиця 7 – Склад сорбентів, отриманих з ксерогелю ГДТМ, який містить різну кількість Ti та Mn

Мольне співвідношення Ti:Mn у ксерогелі ГДТМ	Фаза	Середній розмір первісних частинок, нм	Сингонія, просторова група
2:1	Рутил, 64.2%	27	Тетрагональна, I4 ₁ /amd
	Li _{0.75} Mn _{0.25} Ti ₂ O ₄ , 35.8 %	17	Кубічна, Fd3m
1:1	Рутил, 59.1%	21	Тетрагональна, P42/mmm
	LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄ , 40.9 %	22.5	Кубічна, Fd3m
1:2	Рутил, 52.2%	19	Тетрагональна, P42/mmm
	LiMn _{1.9} Ti _{0.1} O ₄ , 47.8%	24.7	Кубічна, Fd3m

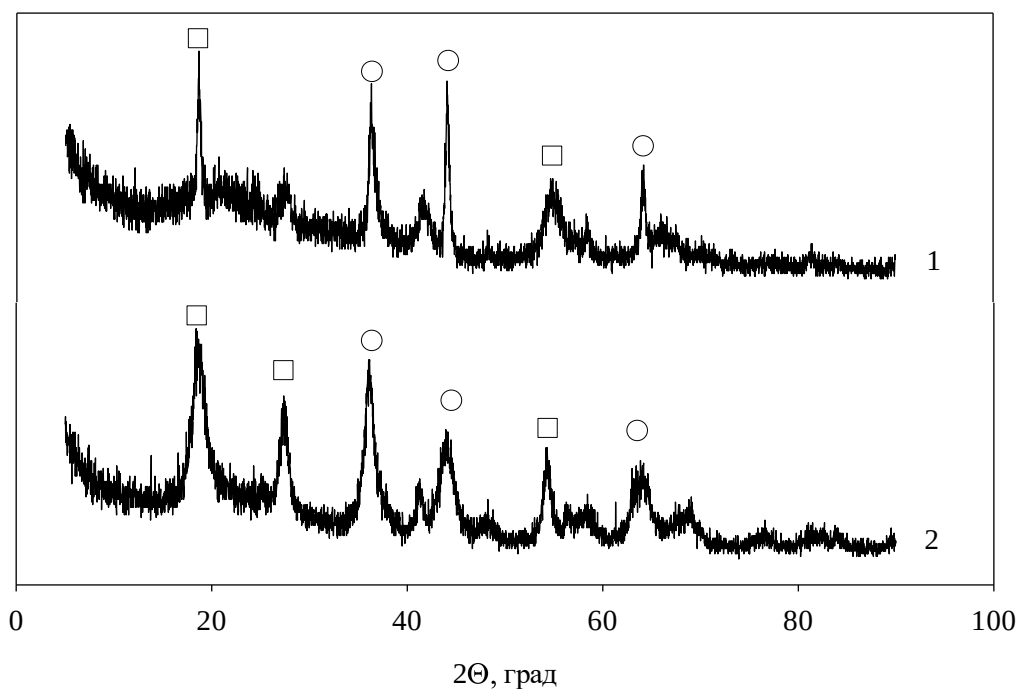


Рисунок 29 – Рентгенограми зразків, які містять шпінель $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (1) та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (2). Вихідне мольне співвідношення $\text{Ti}:\text{Mn}$ – 1:2 (1) та 2:1 (2), температура прожарювання – 600 °С. Квадрати – шпінель, кружечки – рутил.

Слід зазначити, що збільшення кількості мангану у вихідному ГДТМ призводить до утворення шпінелі з підвищеним вмістом цього металу, при цьому збільшується кількість самої шпінелі. Варто також підкреслити, що при зростанні вмісту мангану збільшується розмір первісних частинок цієї фази, а розмір частинок TiO_2 зменшується. Більш того, зразки з підвищеним вмістом титану отримано у вигляді великих гранул – домінуюча фракція 2-3 мм. Такі зразки характеризуються підвищеною механічною міцністю – міцність на стирання становить $\approx 98\%$.

Температура термообробки та склад сорбентів впливає на пористу структуру останніх.

3.7.3 Пориста структура шпінельвмісних сорбентів

Пориста структура сорбентів дуже залежить від температури термообробки. Як приклад, на рис. 30а наведено інтегральний розподіл пор за радіусами для зразків, отриманих з ГДТМ, який характеризується мольним співвідношенням Ti:Mn 1:1.

Інтегральні порограми мають різкий підйом в області малих значень r , який переходить у плато [135]. Для ясності, дані наведені в інтервалі $r=1-30$ нм, оскільки більші пори для зразків не були знайдені (плато залишалося незмінним до $r=100$ нм). Початок плато зсувається з підвищенням температури термообробки у бік більших значень радіусу, а нахил кривих до осі абсцис збільшується, що свідчить про посилення розупорядкованості пор. Об'єм мікропор відповідає значенню V при $r = 1$ нм (табл. 8). Видно, що об'єм мікропор на 2 порядки менший у порівнянні із загальним об'ємом пор, радіус яких менший 100 нм, тобто пор, які визначаються методом капілярної конденсації. Таким чином, площа питомої поверхні визначається розміром саме мезопор. Прожарювання закономірно призводить до зменшення поверхні, об'єму мікро- та мезопор, що у більшій мірі пов'язано зі зшиванням первісних наночастинок за рахунок утворення зв'язків Me-O-Me .

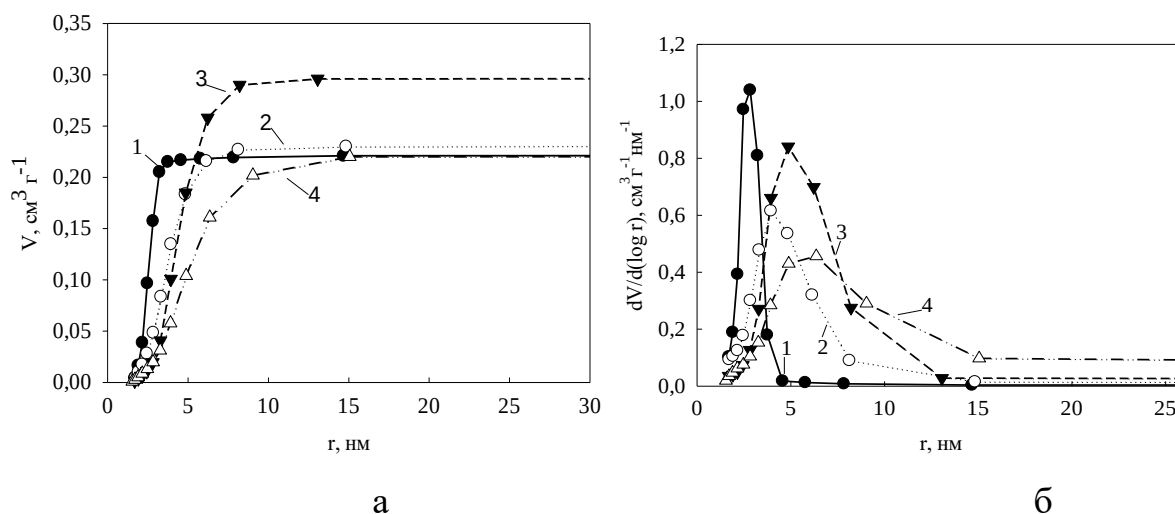


Рисунок 30 – Інтегральні (а) та диференціальні (б) розподіли пор за радіусами, отримані для зразків із мольним співвідношенням Ti:Mn 1:1. Зразки: нетермооброблений (1), прожарені при 500 (2), 500 (3) і 600 °C (4).

Таблиця 8 – Вплив температури термообробки на пористу структуру літієвих форм оксидних сорбентів

Мольне співвідношення Ti:Mn у вихідному ГДТМ	Температура термообробки, град С	Об'єм мікропор $\times 10^3$, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	Загальний об'єм пор, які визначаються методом адсорбції-десорбції азоту, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	Площа питомої поверхні, $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$
1:2	600	4.85	0.23	101
1:1	500	3.99	0.23	126
1:1	600	1.49	0.29	122
1:1	700	0.90	0.22	86
1:2	600	2.82	0.19	128

Диференціальний розподіл пор для вихідного зразку демонструє вузький пік, центр якого відповідає $r=2.5$ нм (рис. 30б). Характер максимуму свідчить про регулярну пористу структуру на нанорівні. Термообробка призводить до збільшення розміру пор та розширення їхнього розподілу за розмірами.

Зі збільшенням вмісту мангану у діоксиді титану помітна тенденція до збільшення розміру пор та до розширення їхнього розподілу за розмірами (рис. 31). Якщо для TiO_2 , термообробленого при 500°C , спостерігається достатньо гострий максимум ($r=2$ нм), то для манганвмісних зразків знайдено більш розмиті піки. Варто зазначити, що об'єм мезопор збільшується зі зростанням вмісту мангану, проте при цьому зменшується поверхня. У зв'язку з цим можна передбачити, що існує оптимальне співвідношення Ti:Mn, яке передбачає поєднання значної обмінної ємності (цей параметр визначається, зокрема, питомою поверхнею), та швидкості сорбції (важливими факторами, що визначають швидкість, є розмір, об'єм та регулярність пор).

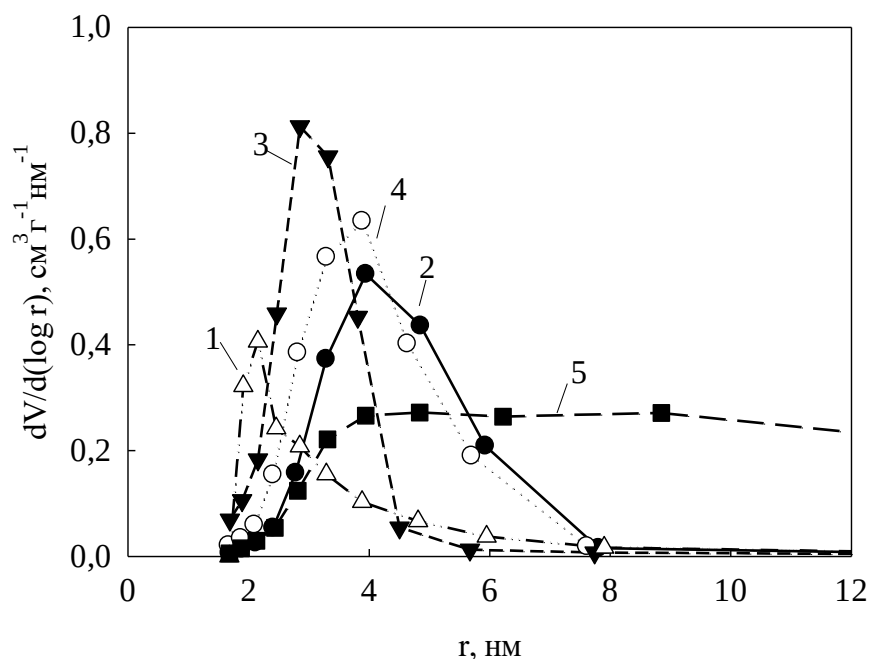


Рисунок 31 – Диференційний розподіл пор за радіусами для зразків, термооброблених при 600 °С: TiO_2 (1), титан-марганцеві сорбенти, отримані з ГДТМ, який характеризується мольним співвідношенням Ti:Mn 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4), MnO_2 (5).

Температура прожарювання впливає також й на пористу структуру сорбентів, отриманих з ГДТ, тобто тих, які містять літій-титанову шпінель. Крива розподілу пор за радіусами (рис. 32) для зразку, прожареного при 400 °С (тобто того, який містить кристалічні ділянки), характеризується наявністю гострого максимума при 2-3 нм. Проте зі сторони більших значень r спостерігається плече. Яскраво видно зміни, що відбуваються при підвищенні температури прожарювання: на кривій з'являється другий максимум, який є досить розмитим. Його поява зумовлена злиттям первісних частинок ГДТ (нановолокон) і утворенням більш великих наночастинок, форма яких є близькою до сферичної. Таким чином, зростає об'єм транспортних пор при загальному зниженні об'єму мікропор. У табл. 9 наведено структурні параметри досліджених зразків, розраховані з використанням ізотерм десорбції азоту. Видно, що питома поверхня поступово знижується з підвищенням температури. Для загального об'єму пор спостерігається незначне зниження до 500 °С і різке падіння при вищих температурах. Також зменшується внесок мікропор до пористості, яка визначається

методом адсорбції-десорбції азоту. При цьому спостерігається тенденція до збільшення розміру мезопор, які виконують роль транспортних каналів, що забезпечують доступ до поверхні зерен нанокристалітів.

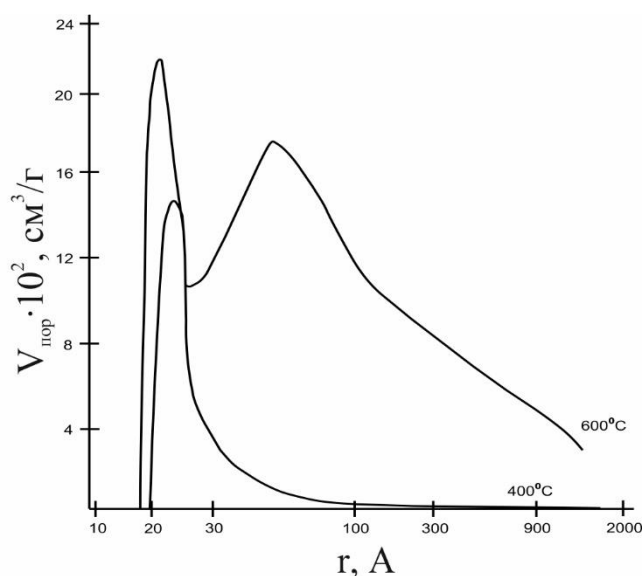


Рисунок 32 – Розподіл пор за радіусами для зразків, отриманих з ГДТ.

Температура термообробки: 400 (1) та 600 °C (2).

Таблиця 9 – Параметри пористої структури зразків, отриманих з ГДТ, які містять літій-титанову шпінель

Темпера- тура тер- мообробки, град С	Питома поверхня, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	Загальний об'єм пор, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	Об'єм мікропор, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	Радіус мезопор, нм
400	126	0.123	0.0210	3.7
500	96	0.113	0.0187	4.0
600	77	0.088	0.0120	6.2
700	30	0.027	0.0042	9.6

Безумовно, трансформація пористої структури при підвищенні температури прожарювання впливатиме на перебіг сорбції.

3.8 Висновки до розділу 3

– Показано, що формування пористої структури ГДТ залежить від режиму азеотропного сушіння, на температуру якого впливає тип вуглеводню. При використанні як робочої рідини бензолу знайдено найвищий вміст мезопор-нанореакторів ($0.16 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$), які є проміжками між нановолокнами. На відміну від лінійних та розгалужених вуглеводнів, бензол легко видаляється з сорбенту при промиванні, цей розчинник легко регенерується при перегонці. Більш того, сушіння цим ароматичним вуглеводнем відбувається найбільш швидко.

– Із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії показано, що з підвищенням температури сушіння посилюється тенденція до формування зв'язків Ti-O-Ti . Наявність саме таких зв'язків обумовлює механічну міцність гранул сорбенту. Проте їх формування сприяє пригніченню іонообмінної здатності матеріалу.

– Визначено фазовий склад сорбентів, який формується при прожарюванні ГДТ, імпрегнованого LiOH при $500\text{-}700^\circ\text{C}$ з подальшим відмиванням кислотою HNO_3 та насиченням іонами Li^+ . Функцію зв'язуючого виконує анатаз, а селективної складової – шпінель LiTi_2O_4 (500°C) або $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($600\text{-}700^\circ\text{C}$). Розмір нанокристалітів становить $9\text{-}20 \text{ нм}$.

– Встановлено кореляцію між питомим об'ємом нанореакторів та кількістю шпінелі, яка утворюється. Залежність між цими величинами апроксимується ступеневою функцією. Вміст шпінелі у сорбенті, одержаному з ксерогелю ГДТ, який характеризується найбільшим вмістом нанореакторів, становить $21.8\text{-}23.6 \%$. Помітною є тенденція до зниження вмісту шпінелі зі збільшенням температури прожарювання. Виходячи з отриманих результатів, при синтезі титан-марганцевих сорбентів застосовували азеотропне сушіння з використанням саме бензолу.

– Встановлено оптимальний склад композиту $\text{TiO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (13% шпінелі), що дозволяє отримувати сорбенти у вигляді достатньо великих гранул. Розмір зерен домінуючої фракції становить 1 мм . Сорбент із більшим вмістом шпінелі отримано у вигляді дрібнодисперсного порошку.

– Для титан-марганцевих сорбентів знайдено, що при прожарюванні ГДТМ, імпрегнованого LiOH з наступним відмиванням кислотою та насиченням іонами Li^+ , утворюється наноккомпозит. Розмір нанокристалітів становить 11-34 нм. При еквівалентному вмісті металів у реакційній суміші вдається отримати сорбент, розмір гранул якого досягає 1.5 мм. На відміну від титанових сорбентів, зв'язуючим є рутил. Селективною складовою є MnO_2 (температура прожарювання становить $500\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$) та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$)

– З підвищенням температури прожарювання кількість манганвмісної фази у наноккомпозитах зменшується від 50.7 до 40.7 %. Одночасно зменшується вміст мангану. Це обумовлено тим, що при прожарюванні утворюються хімічно нестійкі фази сполук мангану, які видаляються при обробці кислотою.

РОЗДІЛ 4

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Як показано у попередньому розділі, при прожарюванні Li-заміщених форм гідратованого діоксиду титану або змішаних оксидів Ti-Mn утворюються дво- або трифазні речовини, які містять у своєму складі літієві шпінелі. Після переведення таких шпінелей у водневу форму вони слугують осередками селективної сорбції літію. Як відомо з літературних джерел, селективність обумовлена інтеркаляцією Li^+ до восьмигранного проміжку між октаедрами [136]. Електронеутральність забезпечується за рахунок аніонів, які зосереджуються у проміжках між нанокристалітами шпінелі та оксидів титану. Фази поліморфних модифікацій оксиду титану відіграють роль зв'язуючого і забезпечують великий розмір та механічну міцність гранул. Проте на поверхні таких нанокристалітів сорбуються й іони інших металів. Фазовий склад матеріалів, безсумнівно, визначає їх сорбційні властивості. У цьому розділі розглянуто закономірності сорбції іонів Li^+ на матеріалах різного складу, визначено вплив фазового складу та пористості сорбентів на сорбційну ємність та селективність сорбції за різних умов. Визначено умови синтезу, які дозволяють отримувати матеріали з оптимальним поєднанням функціональних властивостей: значної сорбційної ємності за іонами Li^+ , селективності, високої швидкості сорбції, хімічної стійкості та великим розміром гранул.

4.1. Сорбція іонів Li^+ зразками на основі TiO_2

У цьому підрозділі детально розглянуто сорбційну здатність зразків на основі TiO_2 , які характеризуються найбільшим вмістом фази літієвої шпінелі. Такі сорбенти отримано із гідрогелю ГДТ, висушеного у середовищі бензолу. Зразок насичували LiOH, прожарювали при 400-700 °C та переводили в H-форму. Ці матеріали порівняно зі зразками, які містять меншу кількість селективної складової. Для порівняння використано також зразок TiO_2 , прожарений при 600 °C.

Перед прожарюванням цей зразок не переводили у літієву форму, отже, він не містив шпінелі. При синтезі цього сорбенту прожарювання застосовували після адіабатичного сушіння гідрогелю ГДТ бензолом.

Рис. 33 ілюструє залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ сорбентів з різним вмістом шпінелі, прожарених при $600\text{ }^\circ\text{C}$. У цьому випадку селективна складова – $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Крива 1 – рН для зразку з найбільшим вмістом шпінелі характеризується наявністю трьох півхвиль. Співвідношення третьої та другої ступені становить 3.1 (висоти півхвиль визначали диференціюванням функцій $A\text{--pH}$), що орієнтовно відповідає співвідношенню вмісту TiO_2 та шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (3.5). Таким чином, можна стверджувати, що друга півхвиля відноситься до адсорбції Li^+ на поверхні нанокристалітів шпінелі, а третя – на поверхні анатазу та рутилу [138].

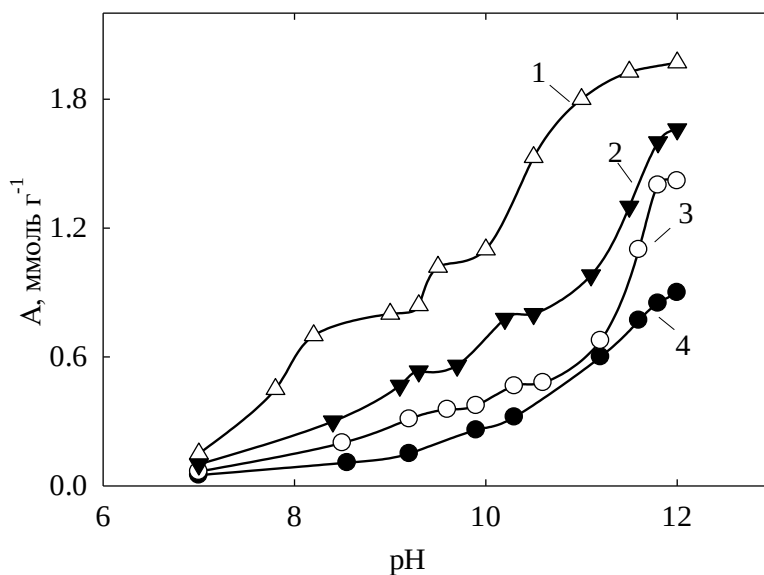


Рисунок 33 – Залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ від рН рівноважного розчину. Зразки містили 22 (1), 18 (2), 12 (3) та 0 (4) % шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (вміст цієї складової визначали за даними рентгенофазового аналізу).

Перша півхвиля, вочевидь, відповідає інтеркаляції Li^+ до водневої форми шпінелі. Дійсно, при зменшенні вмісту шпінелі перша півхвиля знижується, а співвідношення висот третьої та другої півхвиль збільшується.

У випадку TiO_2 перша та друга півхвилі щезають, що вказує на однорідність цього матеріалу: поглинання Li^+ відбувається тільки за рахунок адсорбції на поверхні нанокристалітів оксиду.

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки. Мольна маса водневої форми шпінелі $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ становить 436. Для зразка з максимальним вмістом шпінелі її концентрація становить 0.5 ммоль г^{-1} . Отже, максимальна можлива сорбційна ємність за рахунок інтеркаляції становить 2 ммоль г^{-1} . Таким чином, реалізується 40% максимально можливої ємності шпінелі, а з урахуванням груп, розташованих на поверхні нанокристалітів – 55 %. Це зумовлено неповним видаленням літію при відмиванні зразку 1 М розчином HNO_3 після прожарювання. На жаль, застосування більш концентрованого розчину є недоцільним, оскільки при цьому відбувається фрагментація гранул.

Вміст шпінелі можна приблизно оцінити зі співвідношення висот другої та третьої півхвиль. Як видно з рис. 34, доля шпінелі, визначенна таким чином, знаходиться у хорошій відповідності із даними, отриманими рентгенофазовим методом.

Повна ємність за іонами Li^+ відповідає вмісту шпінелі у сорбентах, який залежить від загального об'єму нанореакторів. Цей параметр визначається умовами сушіння гідрогелю ГДТ перед його імпрегнуванням LiOH . Слід відзначити значну ємність зразків, які містять шпінель: вона досягає 2 ммоль г^{-1} при рН 12. Аналіз другої та третьої півхвиль (див. рис. 33) дозволяє зробити висновок про значний внесок адсорбції на нанокристалітах до повної сорбційної ємності. Контроль об'єму нанореакторів при синтезі ГДТ дозволяє спрямовано регулювати кількість шпінелі, яка визначає сорбційну ємність. Надалі досліджено зразки, отримані з ГДТ, що містив найбільшу кількість нанореакторів. Умови синтезу такого зразку включали сушіння гідрогелю ГДТ бензолом.

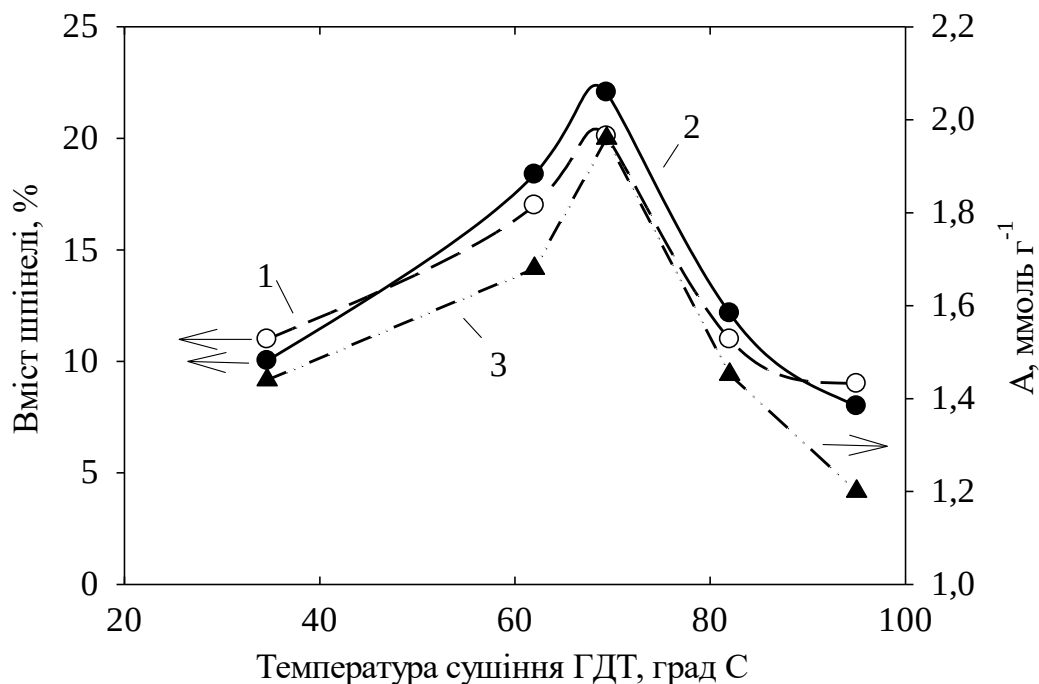


Рисунок 34 – Вплив умов синтезу сорбентів на їх склад та функціональні властивості: вміст шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1, 2) та ємність сорбентів за іонами Li^+ (3) як функція температури сушіння ГДТ. Вміст шпінелі визначали за даними рентгенофазового аналізу (1) та за висотами півхвиль $A - \text{pH}$ (2).

Для підтвердження наведених вище припущень застосовували метод ЯМР ^6Li спектроскопії (рис. 35, 36, табл. 10). Сорбент попередньо насичували іонами Li^+ при рН 10.4 та 12. Такі значення рН відповідали повній ємності (рН 12), а також ємності за рахунок інтеркаляції та адсорбції на нанокристалітах шпінелі та частково – на наночастинках TiO_2 (рН 10.4). За даними рис. 33, внески адсорбції на двох типах частинок є однаковими.

У випадку сорбенту, повністю переведеного у літєву форму, спектр демонструє 3 сигнали: сигнал I в області слабого поля відповідає іонам Li^+ в позиції інтеркальованих [136]. Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів I, II та III становить 8:1:3.2. Аналогічне співвідношення (1:3.3) спостерігається для висот другої та третьої півхвиль (див. рис. 33). Сигнали, що відносяться до адсорбованих на поверхні нанокристалітів іонів, знаходяться в

області сильного поля. Менш інтенсивний сигнал II відносяться до іонів на поверхні наночастинок шпінелі, а більш інтенсивний – до іонів, адсорбованих поліморфними модифікаціями TiO_2 . Згідно літературних даних, в області сильного поля виявляються ще й сигнали Li інших позицій (їх інтенсивність є значно меншою у порівнянні із сигналом Li у позиції 8a), проте ці сигнали у спектрі замасковані більш сильними сигналами іонів, адсорбованих на поверхні нанокристалітів.

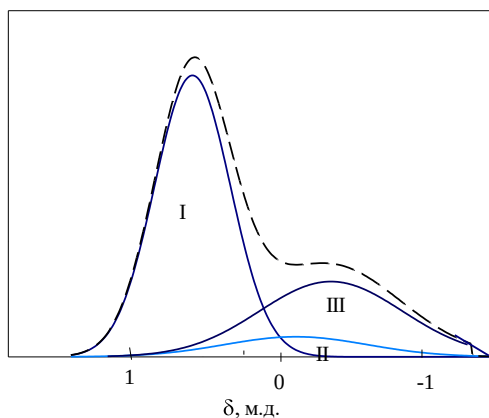


Рисунок 35 – ЯМР ^6Li спектр зразку Li-форми сорбенту на основі TiO_2 , прожареного при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Вміст шпінелі 21.8 %, сорбент насичували при pH 12.

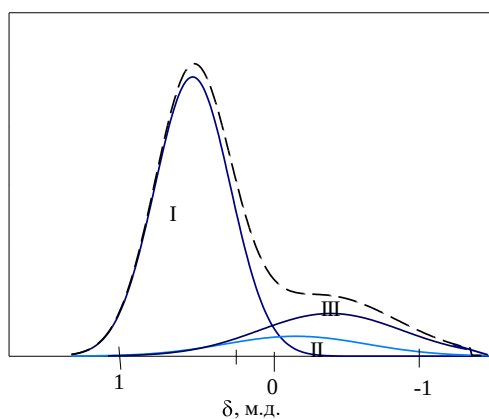


Рисунок 36 – ЯМР ^6Li спектр зразку Li-форми сорбенту на основі TiO_2 , прожареного при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Вміст шпінелі 21.8 %, сорбент насичували при pH 10.4.

Шляхом хімічного аналізу повністю насиченого сорбенту встановлено, що вміст літію у ньому досягає 3.2 ммоль г^{-1} , тобто лише за рахунок інтеркаляції

ємність становить 2 ммоль г^{-1} (проте через неповне видалення іонів при обробці кислотою реалізується ємність 0.8 ммоль г^{-1}). Ємність за рахунок адсорбції на поверхні шпінелі становить 0.25 ммоль г^{-1} , а на TiO_2 – 0.95 ммоль г^{-1} . Отримане співвідношення ємностей становить 8:1:3.7, що відповідає співвідношенню інтегральних інтенсивностей.

Таблиця 10 – Дані ЯМР ^6Li спектроскопії для зразку із вмістом шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 21.8 %

Сигнал	Умови переводу у Li-форму	δ , м.д.	Інтегральна інтенсивність, %	Механізм сорбції
I	pH 10.4	0.61	71	Інтеркаляція до фази шпінелі
II		-0.12	9	Адсорбція на поверхні наночастинок шпінелі
III		-0.31	20	Адсорбція на поверхні наночастинок TiO_2
I	12	0.63	64	Інтеркаляція до фази шпінелі
II		-0.11	8	Адсорбція на поверхні наночастинок шпінелі
III		-0.32	28	Адсорбція на поверхні наночастинок TiO_2

При меншому вмісті літію у сорбенті знижується інтенсивність сигналу ІІІ (див. рис. 36). За даними хімічного аналізу, загальний вміст літію становить 2.7 ммоль г^{-1} (74 % за рахунок інтеркаляції, 9 % – адсорбції на поверхні наночастинок шпінелі та 29 % – на частинках TiO_2). Такі дані відповідають інтегральним інтенсивностям сигналів (див. табл. 10).

Важливим фактором, який визначає сорбційну ємність матеріалів, є температура обробки (рис. 37). Залежності $A - t$ носять екстремальний характер. найбільші значення ємності досягаються для зразків, термооброблених при 400 и 500 °С. Подальше збільшення температури прожарювання призводить до зменшення сорбційної ємності. Збільшення концентрації LiOH призводить до зростання ємності зразків.

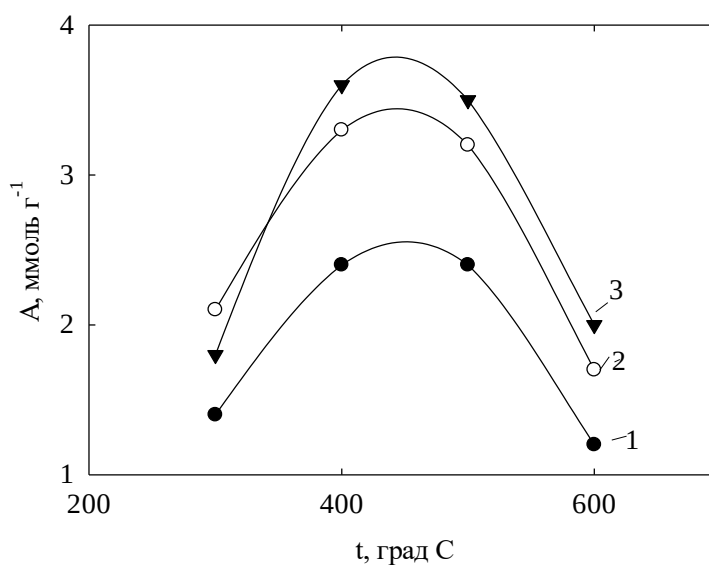


Рисунок 37 – Вплив температури термообробки Li-форми ГДТ на величину сорбційної ємності за іонами Li^+ . Розчин містив 0.1 моль дм^{-3} LiCl , концентрація LiOH становила 0.1 (1), 0.5 (2) та 1 (3) моль дм^{-3} .

Співставлення отриманих результатів із даними термогравіметричного та рентгенофазового аналізу дозволяє заключити, що поява максимуму при 400 °С зумовлена втратою сорбентом води, яка здебільшого носить баластний характер. Така вода входить до складу гідратних оболонок функціональних груп оксиду.

Одночасно відбувається й конденсація –ОН груп, що призводить до зменшення ємності. Вочевидь, домінуючим процесом при 400 °С є саме дегідратація –ОН груп. Високі значення сорбційної ємності для зразка, отриманого при 500 °С, обумовлені участю у сорбції фази шпінелі LiTi_2O_5 , вміст якої становить 23.6%. При цьому максимальний вміст сорбованих іонів Li^+ за рахунок інтеркаляції до HTi_2O_5 може досягати $0.24 \text{ ммоль г}^{-1}$. Проте на практиці ємність перевищує цю величину більш ніж у 15 разів, що свідчить про домінуючу сорбцію на поверхні нанокристалітів.

Кристалізація при 600 °С призводить до зменшення сорбційної ємності за Li^+ приблизно у 2 рази: таке зменшення ємності зумовлено частковою трансформацією анатазу у сорбційно інертний рутил [46] з однієї сторони та зменшенням питомої поверхні – з іншої. Найбільш привабливою вихідною речовиною для синтезу сорбенту є ГДТ із найвищим вмістом нанореакторів, адже саме у них при термообробці утворюється літієва шпінель.

Наявність фази водневої форми шпінелі обумовлює особливості сорбційної поведінки зразків, отриманих прожарюванням при $t \geq 500 \text{ °С}$, у присутності інших іонів.

4.2. Вплив одно- та двозарядних іонів на сорбцію іонів Li^+ зразками на основі TiO_2

У цьому підрозділі розглянуто зразки, отримані шляхом термообробки ГДТ із найбільшим вмістом нанореакторів. Передусім розглянемо зразок, який містив 21.8 % шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При сорбції іонів Na^+ з однокомпонентного за іонами металу розчину інтеркаляція відсутня: на залежності $A - \text{pH}$ спостерігаються лише дві півхвилі, які відповідають адсорбції на поверхні нанокристалітів шпінелі та TiO_2 (рис. 38). Співвідношення висот півхвиль становить 1:3.6. Таким чином, за сорбційними даними вміст шпінелі – 20.8%. Ця величина є близькою до даних, отриманих методом рентгенофазового аналізу.

Слід зазначити, що відсутність інтеркаляції призводить до суттєвого зменшення сорбції іонів Na^+ у порівнянні з Li^+ . При рН 12 величина сорбційної ємності за Na^+ є меншою більш ніж у 2 рази. Проте адсорбція Na^+ на поверхні нанокристалітів відбувається при дещо менших значеннях рН.

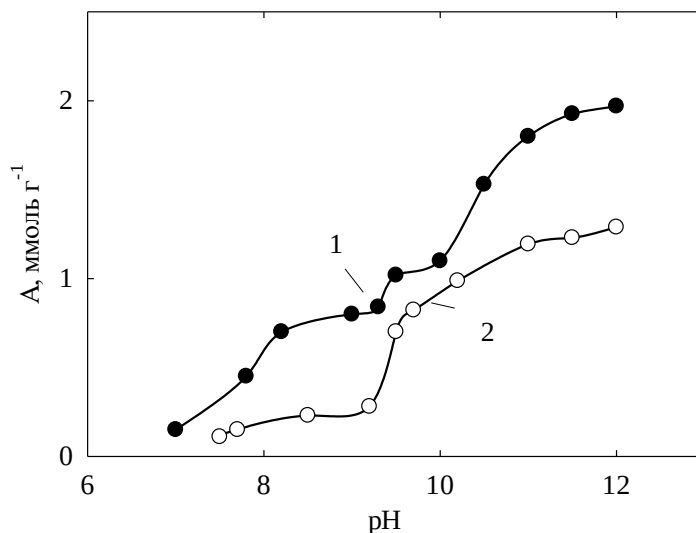


Рисунок 38 – Залежності величин сорбції іонів Li^+ (1) та Na^+ (2) від рН для зразка, термообробленого при 600 °С. Сорбцію здійснювали з розчинів, однокомпонентних за іонами металу.

Іони лужних металів та амонію впливають на сорбцію Li^+ . На рис. 39 представлено залежності сорбційної ємності зразків із найвищим вмістом нанореакторів від температури термообробки. Криві отримано для дво- (Li^+ , 0.2 моль дм^{-3} ; Na^+ , 0.5 моль дм^{-3}) та трикомпонентних розчинів (Li^+ та Na^+ такої ж концентрації, аміачний буфер). Достатньо висока концентрація розчинів солей забезпечувала повну трансформацію водневих форм у заміщені.

У випадку двокомпонентного розчину на кривій $A - t$ є помітний максимум. Його положення відповідає температурі 400-500 °С (рН 8), 400 °С (рН 9) та 500 °С (рН 10). Високі значення сорбційної ємності при 400 °С зумовлені дегідратацією сорбенту (втратою баластної води, що входить до гідратних оболонок $-\text{OH}$ груп). Пік при 500 °С виникає внаслідок формування у зразку фази шпінелі LiTi_2O_5 . Для зразка, отриманого при 600 °С, сорбція відбувається зокрема за рахунок шпінелі

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. І, нарешті, подальше зниження ємності для зразку, прожареному при 700°C , обумовлено різким зменшенням питомої поверхні.

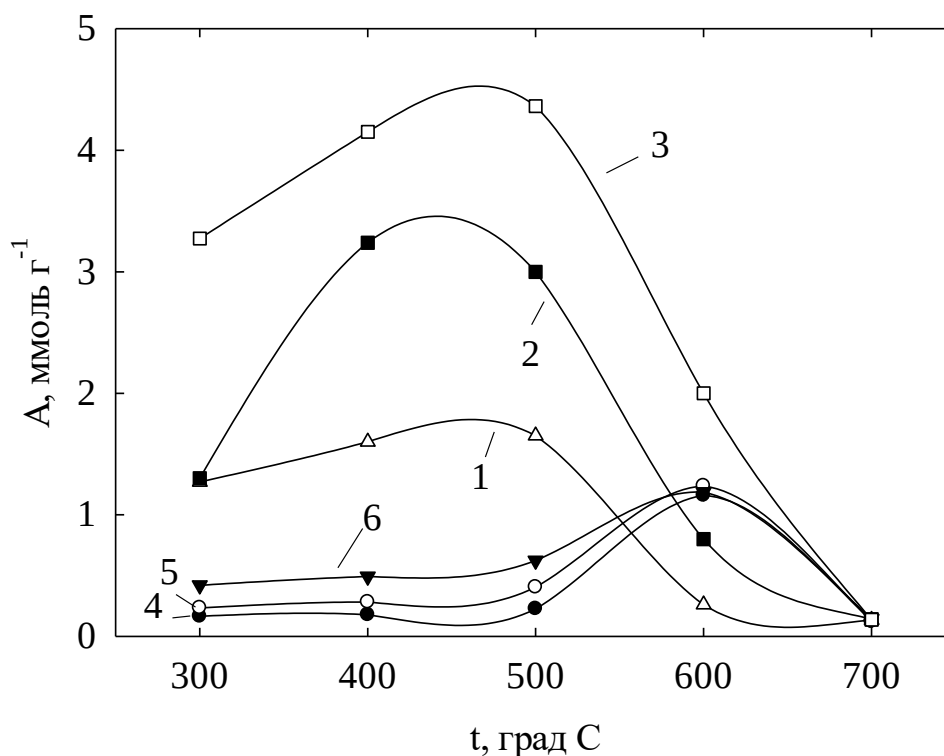


Рисунок 39 – Залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ від температури попередньої термообробки зразків на основі ГДТ із найвищим вмістом нанореакторів. Сорбція відбувалася з дво- (1-3) та трикомпонентного розчину (4-6). Величина рН розчинів становила: 8 (1, 5), 9 (2, 4), 12 (5, 6).

У присутності аміачного буферу ємність сорбентів за іонами Li^+ в інтервалі $300\text{-}400^\circ\text{C}$ є значно меншою, ніж у випадку двокомпонентного розчину. Величина A закономірно збільшується зі зростанням рН середовища, проте вплив лужності на сорбційну ємність є не таким помітним. При рН 12 величина ємності за іонами Li^+ досягає лише 0.6 ммоль г^{-1} . Наявність шпінелі LiTi_2O_5 (500°C) сприяє деякому збільшенню ємності ($\approx$ на 20 %), а шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (600°C) – подальшому її зростанню до 1.2 ммоль г^{-1} та незалежності цієї характеристики від лужності розчину в інтервалі рН 8-12.

Рис. 40 ілюструє залежність сорбційної ємності від рН розчину у більш вузькому інтервалі (8-10) для зразку, отриманого прожарюванням при 600 °С. Видно, що ємність за іонами Li^+ на порядок перевищує цю величину для Na^+ . Найбільший вплив рН на сорбцію Li^+ спостерігається за відсутності сторонніх катіонів. При рН 8 іони NH_4^+ посилюють сорбцію іонів Li^+ та Na^+ , сорбційна ємність являє собою величини одного порядку. Навпаки, при рН 9.5-10 іони Na^+ посилюють сорбцію Li^+ , а наявність одночасно NH_4^+ та Na^+ не впливає на величину сорбційної ємності при рН 10. Слід зазначити, що іони NH_4^+ сприяють сорбції Li^+ при рН 8-9.5, а наявність Na^+ у розчині не змінює сорбційну ємність за іонами Li^+ при рН 8.5-9.

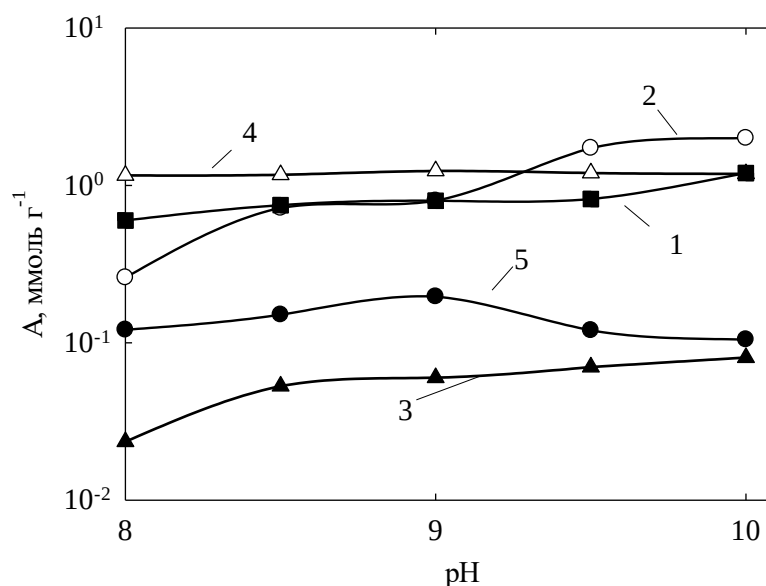


Рисунок 40 – Залежності сорбційної ємності за іонами Li^+ (1, 2, 4) та Na^+ (3, 5) від рН середовища. Сорбцію здійснювали з одно- (1), дво- (2, 3) та трикомпонентного (4, 5) розчину. Температура термообробки зразку – 600 °С.

У випадку трикомпонентного розчину, залежність A – рН для іонів Na^+ містить слабо виражений максимум при рН 9. За відсутності іонів NH_4^+ ємність сорбенту за іонами Na^+ демонструє тенденцію до зростання, проте ємність є меншою, ніж у випадку трикомпонентного розчину. На підставі даних поглинання

іонів літію з розчинів різної кислотності були розраховані коефіцієнти селективності K_{Na}^{Li} :

$$K_{Na}^{Li} = \frac{A_{Li}[Na^+]}{A_{Na}[Li^+]} \quad (26)$$

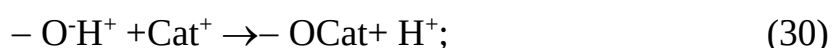
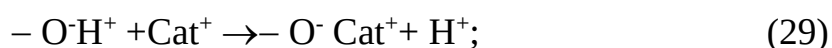
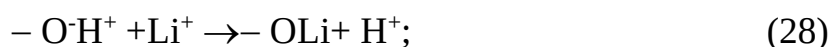
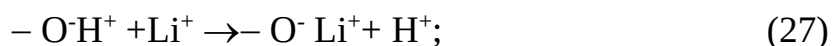
Тут квадратні дужки відповідають рівноважній концентрації іонів. Значення коефіцієнтів селективності представлені у табл. 11.

Таблиця 11 – Коефіцієнти селективності K_{Na}^{Li} для зразків на основі TiO_2 , попередньо прожарених при різних температурах⁷

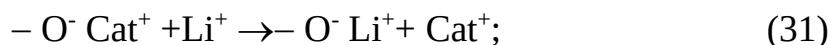
t, град С	Li ⁺ , Na ⁺			Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺		
	pH 8	pH 9	pH 12	pH 8	pH10	pH12
400	25.3	138.2	208.5	2.1	2.5	5.3
500	44.0	108.1	598.4	2.7	3.3	8.8
600	28.7	31.9	61.6	23.14	15.6	29.5

У випадку двокомпонентного розчину, найбільшою селективністю до іонів Li⁺ характеризується зразок, який містить шпінель LiTi₂O₅, а трикомпонентного – зразок, що містить Li₄Ti₅O₁₂. Можна очікувати, що при вилученні Li⁺ з морської води, яка являє собою багатокомпонентний розчин, найбільш ефективним буде матеріал, отриманий прожарюванням при 600 °С.

Вплив сторонніх катіонів (Cat⁺) на сорбцію Li⁺ можна пояснити з позицій як розміру іонів, так і кислотно-основних властивостей сорбентів. При контакті сорбенту із двокомпонентним розчином на поверхні зерен відбувається обмін:



⁷ Вміст іонів лужних металів становив 0.2 (Li⁺) та 0.5 (Na⁺) моль дм⁻³.



Іншими словами, при сорбції відбувається утворення як дисоційованих пар $-O^-Li^+$ та $-O^-Cat^+$, так і недисоційованих $-OLi$. $-OCat$. Утворення дисоційованої іонної пари при сорбції сторонніх іонів обумовлює розширення інтервалу рН сорбції Li^+ , адже замість недисоційованої пари $-OH$ утворюється дисоційована $-O^-Cat^+$. У цьому випадку сорбція відбувається з схемою (31). При утворенні недисоційованої пари $-OCat$ сорбцію іонів Li^+ утруднено.

Вочевидь, утворення недисоційованих пар фіксований іон-протиіон визначається силою відповідної основи $CatOH$. У табл. 12 наведено співвідношення ємностей за Li^+ та катіонами, які присутні у морській воді. Сорбцію проводили із двокомпонентних літійвмісних розчинів. Вихідні концентрації іонів Li^+ та Cat^+ становили 0.2 та 0.5 г-екв $дм^{-3}$ відповідно. Наведено також величини радіусів іонів та сталі, які характеризують розчинність. Видно, що зі зменшенням сили основи зменшується й співвідношення A_{Li}/A_{Cat} .

Таблиця 12 – Сорбція іонів із двокомпонентних розчинів⁸

Cat^+	Радіус іону, Å [139]		A_{Li}/A_{Cat} (рН 8)	DP_{CatOH} , моль ² дм ⁻⁶	K_{CatOH} , моль дм ⁻³
	кристалогра- фічний	гідратованого			
Li^+	0.68	3.82	–		0.44
Na^+	0.98	3.58	11.3		1.50
K^+	1.33	3.31	11.9		2.90
NH_4^+	1.48	3.31	8.5		1.79×10^{-5}
Ca^{2+}	0.94	4.12	4.8	5.5×10^{-6}	4.30×10^{-2}
Mg^{2+}	0.65	3.38	4.2	6×10^{-10}	2.50×10^{-3}

⁸ При розрахунку співвідношень A_{Cat}/A_{Li} величини ємності були перераховані на мг-екв $г^{-1}$.

На сорбційну ємність впливає і радіус іонів. Так, у порівнянні з іонами Li^+ кристалографічний радіус іонів Na^+ є більшим, тому їх інтеркаляція до шпінелі є неможливою (попередньо відбувається втрата іоном гідратної оболонки). Дійсно, на залежності A – pH для іонів Na^+ півхвиля, що відноситься саме до інтеркаляції (pH 8-9), не спостерігається (див. рис. 36). При більш високих значеннях pH на поверхні нанокристалітів переважно адсорбуються гідратовані іони Li^+ за іонообмінним механізмом (схеми 37 та 38). У цьому випадку великі іони Li^+ можуть блокувати доступ до сорбційних центрів менших іонів Na^+ (див. рис. 39 та табл. 11). Таким чином, у слабколужному середовищі фактором, який визначає сорбцію, є кристалографічний радіус іонів, а в сильнолужному – радіус гідратованих іонів. Погіршення селективності під впливом іонів NH_4^+ зумовлено їх конкуруючим впливом, адже вони переважно схильні до утворення недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. У цьому випадку посилюється обмін іонів Na^+ , які утворюють більш сильну основу, ніж Li^+ .

Доказом утворення пар фіксований іон-протиіон слугує залежність електропровідності насипного шару сорбенту від концентрації іонів в одиниці об'єму $\bar{C}_{Cat}$. Вимірювання проводили у деіонізованій воді. Для нівелювання впливу H^+ використовували сорбенти з високим ступенем заміщення, який реалізували при $\text{pH} > 10.5$. Досліджували матеріали у Li -, Na - та K -формах. Заміщення іонами, які утворюють слабкі основи, не проводили, оскільки можливим є їх гідроліз у сорбенті [140]. Рис. 41а ілюструє типову залежність дійсної складової адмітансу від частоти. На кривій простежується широке плато, яке відповідає провідності на постійному струмі. Із цього плато і визначали електропровідність насипного шару сорбенту як $Y'/l/S$. У всіх випадках використовували зразки однакового гранулометричного складу, таким чином, внесок опору на границі розділу сорбент-вода був постійним.

У випадку Li -заміщеної форми носіями заряду є переважно іони Li^+ . Для інших форм – іони Na^+ або K^+ , адсорбовані на поверхні нанокристалітів, а також

інтеркальовані іони H^+ та Li^+ , які не видаляються при промиванні кислотою після прожарювання. Внесок останніх до загальної електропровідності іоніту є постійною величиною. Постійною величиною є й опір на границі розділу сорбент-рідина, оскільки використовували зразки однакової дисперсності.

Відомо, що питома електропровідність іоніту ($\bar{\kappa}$) є прямопропорційною концентрації рухливих носіїв заряду ($\bar{C}$) [141]:

$$\bar{\kappa} = zF\bar{u}\bar{C} \quad (33)$$

Тут z – заряд іону, F – стала Фарадея, $\bar{u}$ – рухливість. Якщо недисоційовані пари не утворюються, $\bar{C} = A$, а залежність $\bar{\kappa} - A$ являє собою пряму.

Варто зазначити, що залежності питомої електропровідності від вмісту сорбованих катіонів не є прямопропорційними (рис. 41б): зі зростанням сорбційної ємності пришвидшується зниження електропровідності. Це свідчить про зменшення рухливих носіїв заряду внаслідок утворення недисоційованих пар функціональна група – протиіон.

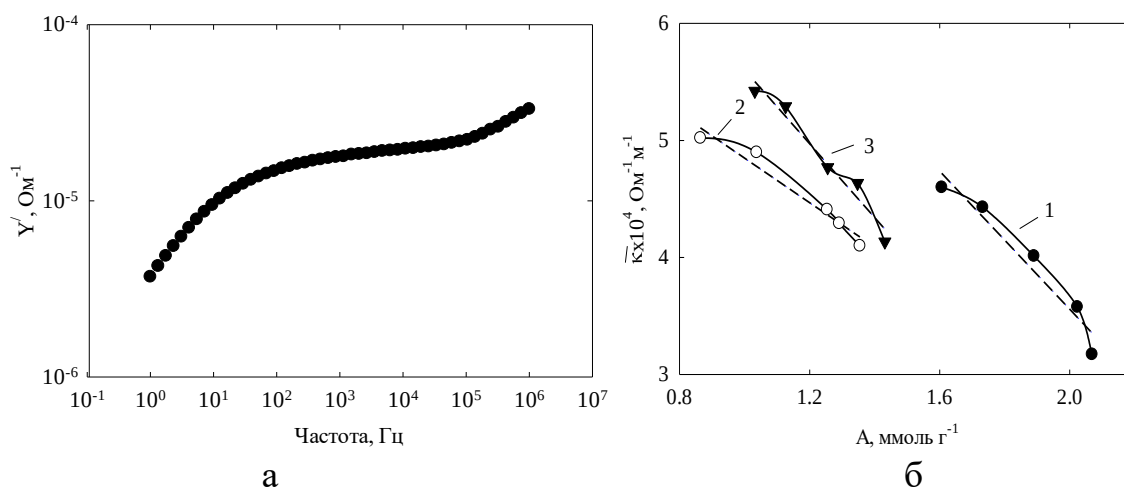


Рисунок 41 – Типова залежність дійсної складової адмітансу (а) та залежність електропровідності Li- (1), Na- (2) та K- (3) форм сорбенту на основі TiO_2 від сорбційної ємності (б). Штрихові лінії відповідають апроксимації функцій лінійними поліномами першого порядку. Температура термообробки – 600 °С.

Інтеркаляція Li^+ зумовлює найбільшу сорбційну ємність за цими іонами. Поглинання Na^+ та K^+ обумовлено їх адсорбцією на поверхні зерен нанокристалітів: дещо більшу ємність знайдено для менших за розміром гідратованих іонів K^+ . Ряд електропровідності заміщених зразків виглядає наступним чином: К-форма > Na - форма > Li-форма. Цей ряд співпадає із послідовністю рухливостей іонів у водному розчині та з силою відповідних основ. Вочевидь, вміст недисоційованих пар $-\text{OLi}$ є найбільшим, а $-\text{OK}$ – найменшим.

Така сорбційна поведінка зразків, безумовно, впливатиме на їх здатність вилучати іони Li^+ з морської води. Наявність мангану в оксидних матеріалах має суттєвий вплив на їх сорбційну поведінку відносно іонів Li^+ (див. наступний підрозділ).

4.3. Сорбційні властивості нанокompatитів на основі анатазу, які містять шпінель LiMn_2O_4

Наявність у анатазі наночастинок шпінелі, які розглядаються як осередки селективної сорбції іонів Li^+ , безсумнівно, впливатиме на сорбційні властивості композитів. Дослідження сорбції проводили з використанням двокомпонентного розчину, який містив $0.01 \text{ моль дм}^{-3} \text{ LiCl}$ та $0.5 \text{ моль дм}^{-3} \text{ NaCl}$. Розчин попередньо підлужували до рН 10 гідроксидом літію. Дозування сорбенту становило 4 г дм^{-3} . За вказаних умов відбувається повне насичення сорбентів іонами, яке є можливим при вказаному значенні рН.

Ємність дрібнодисперсного зразка LiMn_2O_4 , попередньо переведеного у водневу форму, становила 2.3 ммоль г^{-1} за іонами Li^+ та $1 \text{ ммоль г}^{-1} - \text{Na}^+$, Таким чином, сумарна ємність при рН 10 становила 3.3 ммоль г^{-1} , а коефіцієнти селективності – 1000. Введення наночастинок шпінелі до анатазу призводить до збільшення сорбційної ємності: при зростанні вмісту шпінелі у зразках швидкість зростання ємності уповільнюється, що, вочевидь, обумовлено взаємним екрануванням поверхонь наночастинок анатазу та частинок шпінелі. Внаслідок

цього частина поверхні, що містить функціональні групи, стає недоступною. Це обумовлено зменшенням внеску адсорбції на поверхні TiO_2 і нанокристалітів шпінелі.

Таке екранування зумовлює перколяційний характер залежності коефіцієнту селективності від мольного співвідношення мангану та титану (рис. 42), адже при збільшенні вмісту шпінелі у зразках посилюється внесок сорбції Li^+ за рахунок інтеркаляції. Залежність апроксимується сигмоїдальною функцією: для зразків із низьким вмістом шпінелі спостерігається повільне посилення селективності, потім різке зростання і надалі – незначне збільшення. Поріг перколяції можна пояснити різким зменшенням мікропор анатазу, що обумовлено екрануванням його волокон нанокристалітами. Такі мікропори слугують центрами селективної сорбції Na^+ . Отже, посилюється внесок сорбції за рахунок інтеркаляції та адсорбції Li^+ на поверхні нанокристалітів шпінелі та анатазу. Дійсно, у порівнянні зі зразком із мольним співвідношенням $\text{Ti}:\text{Mn}=1:0.2$, для сорбенту з більшим вмістом шпінелі ($\text{Ti}:\text{Mn}=1:0.3$) зменшення об'єму мікропор становить 28 % (див. табл. 5). Таке зменшення є найбільшим серед досліджених зразків. Для порівняння, при переході від зразку із мольним співвідношенням $\text{Ti}:\text{Mn}=1:0.1$ до наступного ($\text{Ti}:\text{Mn}=1:0.2$), зменшення мікропористості становить лише 10%.

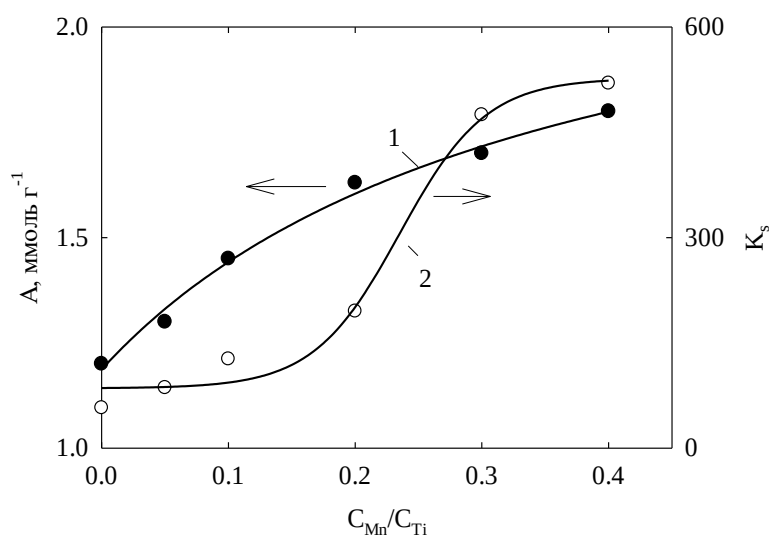


Рисунок 42 – Залежність сумарної сорбційної ємності за іонами Li^+ та Na^+ (1) та коефіцієнту селективності Li^+/Na^+ (2) від співвідношення Mn/Ti у сорбентах.

Для практичного використання вибрано зразок із мольним співвідношенням $Ti:Mn=1:0.3$ (вміст шпінелі становить 13 %). Саме при такому вмісті шпінелі утворюється фракція достатньо великих гранул (0.9-1.3 мм). Для такого зразка характерною є висока селективність до іонів Li^+ . Подальше збільшення вмісту шпінелі призводить до незначного покращення селективності, але при цьому утворюється дрібніші гранули, схильні до фрагментації.

Безумовно, збільшення вмісту шпінелі призводить до покращення селективності сорбції щодо іонів Li^+ . Проте у випадку наноккомпозитів цей підхід є неприйнятним, оскільки збільшення вмісту шпінелі призводить до зменшення розміру гранул. Тому для вилучення літію з води доцільно застосовувати сорбенти зі шпінеллю, синтезованою у нанореакторах.

4.4. Сорбція іонів Li^+ на титан-марганцевих сорбентах, які містять шпінель, синтезовану у нанореакторах

4.4.1. Сорбція іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів. Вплив складу сорбентів

Хімічний склад сорбентів та їх пориста структура, які залежать від умов синтезу, визначають закономірності сорбції іонів Li^+ , зокрема вплив інших компонентів розчину на їх поглинання. Передусім, розглянуто вплив умов термообробки сорбентів, отриманих з ГДТМ, які містять MnO_2 , та шпінель $LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O_4$ і $Li_{0.75}Mn_{0.25}Ti_2O_4$, на їх сорбційну активність. Мольне співвідношення $Ti:Mn$ у вихідному ксерогелі ГДТМ становило 1:1.76, а концентрація манганвмісної фази у прожарених сорбентах – $\approx 40\%$. Сорбцію проводили з нейтральних однокомпонентних розчинів $LiCl$ різної концентрації. Саме у нейтральному середовищі селективне поглинання фазою шпінелі обумовлено інтеркаляцією (сорбція в об'ємі). Адсорбція відбувається також на поверхні первісних частинок. У випадку аморфного ксерогелю можливою є також і об'ємна сорбція внаслідок проникнення іонів вглиб частинок.

Ізотерми сорбції характеризуються різким підйомом в області низьких концентрацій, надалі зростання ємності з концентрацією уповільнюється (рис. 43). В області високих концентрацій швидкість приросту сорбційної ємності зменшується зі збільшенням температури термообробки. При переході від аморфного зразку (ксерогелю ГДТМ) до кристалічних ємність зменшується. В області концентрацій ≤ 0.1 моль дм^{-3} виключення становить зразок, термооброблений при 700 °С.

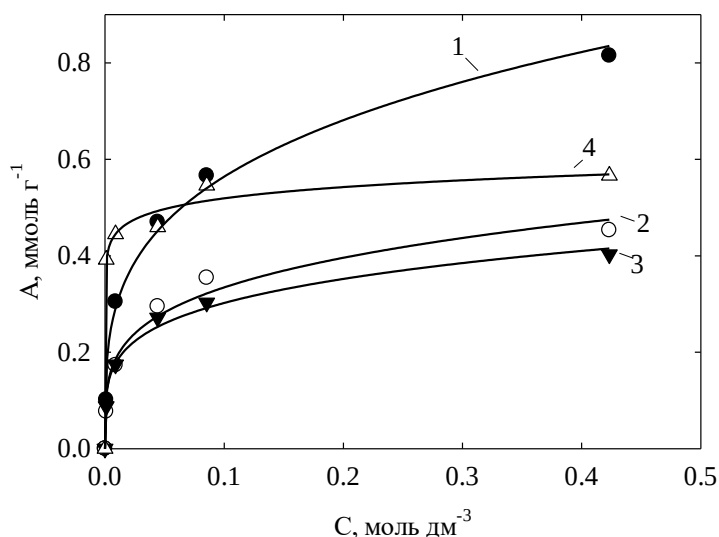


Рисунок 43 – Ізотерми сорбції іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів на зразках ГДТМ (1) та сорбентах, прожарених при 500 (2), 600 (3) та 700 °С (4). Зразки містять MnO_2 (2), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (4).

Підвищення температури прожарювання з 500 до 600 °С (перехід від MnO_2 до $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) призводить до деякого зниження сорбційної ємності, вочевидь, внаслідок зменшення питомої поверхні, за рахунок чого зменшується адсорбція на поверхні нанокристалітів. Проте результатом подальшого підвищення температури до 700 °С (утворення $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$) є посилення сорбції.

Встановлено, що ізотерми сорбції апроксимуються моделлю Тьомкіна (рис. 44), яка передбачає лінійний розподіл центрів сорбції за енергіями [1]:

$$A = \frac{2.3a_{\text{макс}}}{f} \log bC, \quad (34)$$

де f – коефіцієнт неоднорідності поверхні, b – константа, яка пов'язана з максимальною теплою сорбції, $a_{\text{макс}}$ – ємність, яка досягається при насиченні всіх сорбційних центрів. Згідно цієї моделі у першу чергу сорбція відбувається на більш ненасичених центрах з виділенням максимальної теплоти, потім заповнюються центри зі слабшою сорбційною спроможністю. При переході від більш до менш ненасичених центрів теплота адсорбції експоненційно знижується.

Рівняння (34) може бути записано у вигляді:

$$A = \frac{2.3a_{\text{макс}} \log b}{f} + \frac{2.3a_{\text{макс}}}{f} \log C. \quad (35)$$

Зі співвідношення $\frac{2.3a_{\text{макс}}}{f}$, яке визначається за нахилом прямих до осі абсцис, можна визначити коефіцієнт заповнення (величина $a_{\text{макс}}$ оцінюється з експериментальних даних). Таким чином вираховують константу b . Отримані результати наведено у табл. 13.

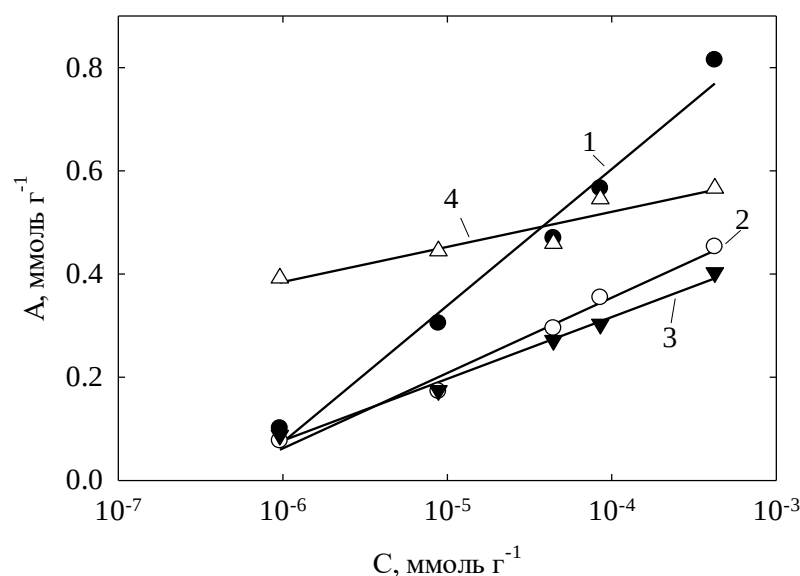


Рисунок 44 – Застосування моделі Тьомкіна до ізоTERM сорбції іонів Li^+ з однокомпонентного розчину на зразках ГДТМ (1) та сорбентах, прожарених при 500 (2), 600 (3) та 700 °C (4). Зразки містять 50.9% MnO_2 (2), 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3), 40.7% $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (4).

З таблиці видно, що при переході від аморфного до кристалічного зразку, отриманого при 500 °С, спостерігається мінімальний фактор заповнення досягається для прожареного зразку, що не містить шпінелі. Сорбційні центри цього зразку є найбільш однорідними, про що свідчить мінімальне значення константи f . Утворення шпінелі призводить до зростання фактору заповнення сорбційних центрів та до різкого збільшення величини b . Останній факт пов'язаний з утворенням нових осередків сорбції, зосереджених у кристалічній ґратці шпінелі. Зростання величини f спостерігається при переході від зразку, що містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ до зразку зі шпінеллю $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. При цьому й константа b зростає незначним чином. Таким чином, трансформація фази $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ у $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ не впливає на однорідність сорбційних центрів.

Таблиця 13 – Застосування моделі Тьомкіна до ізотерм сорбції Li^+ з
однокомпонентного розчину

Температура прожарювання, град С	Манганвмісний компонент		Константи рівняння Тьомкіна		
	склад	вміст, %	$a_{\text{макс}},$ ммоль г ⁻¹	f	$\log b,$ г ммоль ⁻¹
–	ГДТМ	52.9	0.92	8.14	3.36
500	MnO_2	50.9	0.52	4.15	1.73
600	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$	40.9	0.46	15.2	6.17
700	$\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$	40.7	0.59	19.9	8.65
600	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	47.8	0.62	7.92	3.22
600	$\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$	35.8	0.36	5.90	2.49

Вміст шпінелі також суттєво впливає на сорбцію іонів Li^+ . Це підтверджується результатами досліджень із залученням зразків, що містять меншу кількість шпінелі $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ та шпінелі із мінімальним вмістом титану $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$. Такі зразки отримано прожарюванням при 600 °С. Зі зростанням вмісту мангану сорбційна ємність зразків збільшується (рис. 45). При застосуванні

моделі Тьомкіна встановлено, що найбільший фактор заповнення та найвища неоднорідність сорбційних центрів реалізується для зразку, що містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. Найменші константи рівняння Тьомкіна, які отримано шляхом аналізу рис. 46, знайдено для зразку, що включає $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Порівняння сорбентів, до складу яких входить шпінель такого складу, дозволяє зробити висновок, що зменшення її вмісту з 40.7 % до 35.8 % призводить до зменшення констант у ≈ 3 рази, а сорбційної ємності – лише у 1.3 рази. Можна заключити, що шпінель суттєво впливає на неоднорідність сорбційних центрів.

Серед кристалічних манганвмісних зразків найбільш привабливими з точки зору сорбційної ємності за іонами виглядають сорбенти ряду (концентрація манганвмісної фази, %): MnO_2 (50.9), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (40.9), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (40.7) та $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (47.8). Аналіз даних табл. 13 дозволяє заключити що найбільш "сильні" осередки сорбції, які зумовлюють селективність, притаманні для зразків, що включають $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (40.9), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (40.7). Оскільки оксидні матеріали є слабкокислотними іонітами, сорбція Li^+ посилюється зі зростанням рН, як показано у наступному підрозділі.

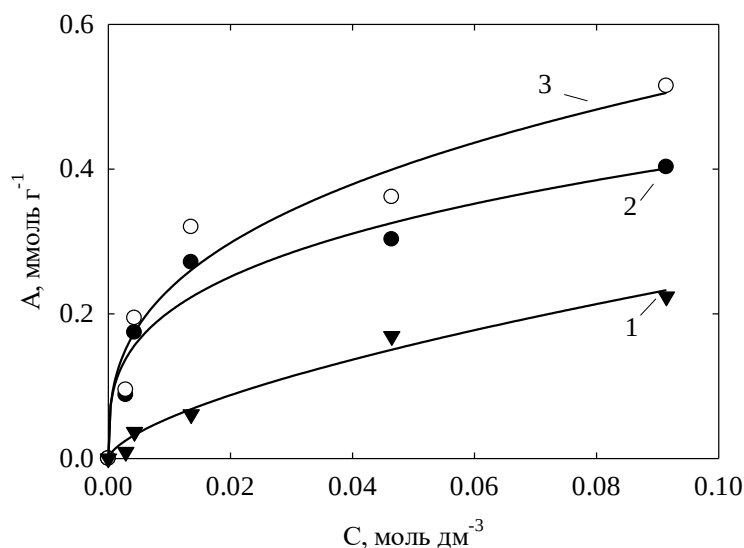


Рисунок 45 – Ізотерми сорбції іонів Li^+ з однокомпонентного розчину на зразках, отриманих при 600 °С. Зразки містять 35.8% $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (1), 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (2), 47.8% $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (3).

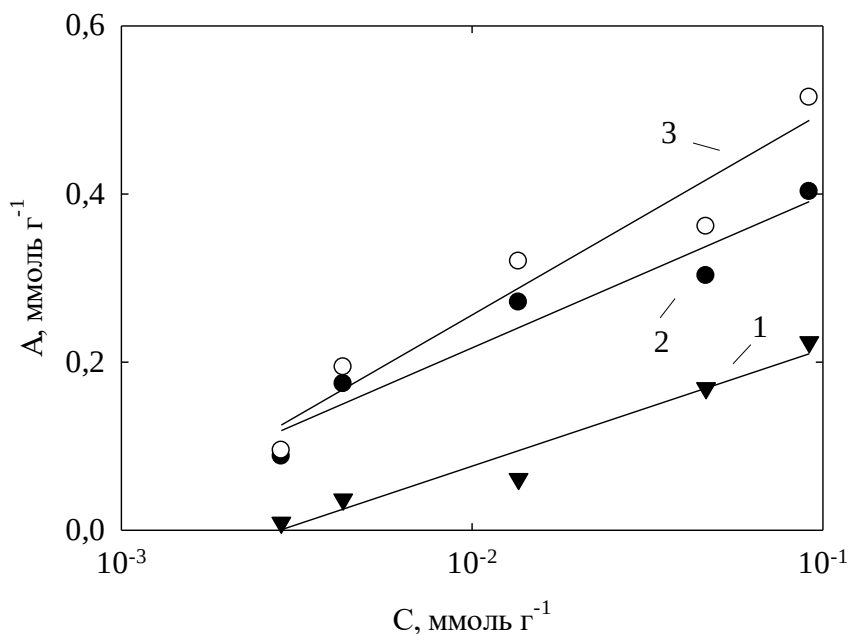
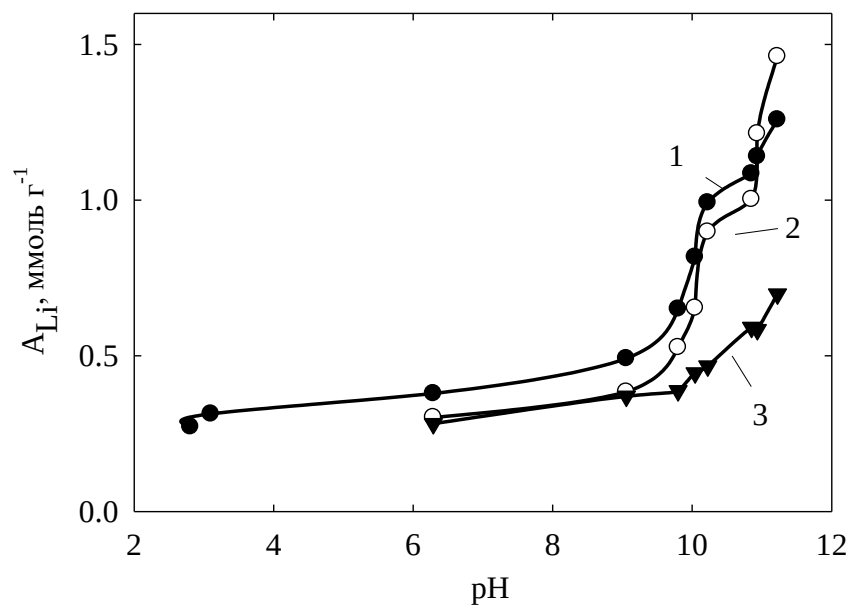


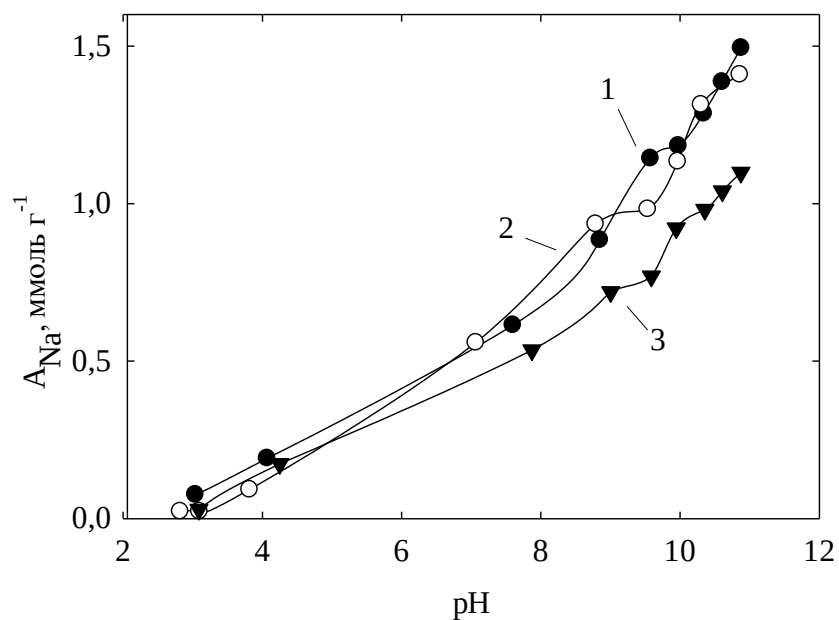
Рисунок 46 – Модель Тьомкіна сорбції іонів Li^+ з однокомпонентного розчину на зразках, отриманих при 600°C . Зразки містять 35.8% $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (1), 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3), 47.8% $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (4).

4.4.2. Вплив кислотності розчину на сорбцію іонів Li^+ та Na^+ з однокомпонентних розчинів

На підставі даних потенціометричного титрування сорбентів знайдено значення рН точки нульового заряду (ТНЗ), яке відповідає рівності сорбційних ємностей за катіонами (Li^+ або Na^+) та аніонами (Cl^-). Слід відзначити, що зразки сорбують переважно катіони у широкій області рН ($\text{pH} > 3$). Склад сорбентів практично не впливає на рН ТНЗ (≈ 3). Як приклад, на рис. 47 наведено залежності сорбційної ємності від рівноважних значень рН для сорбентів, які містять MnO_2 , $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Температура прожарювання сорбенту становила 500, 600, 700 $^\circ\text{C}$.



а



б

Рисунок 47 – Залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ (а) та Na^+ (б) від рН рівноважного однокомпонентного розчину. Зразки містили (%): 1- MnO_2 (50.9), 2 - $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (40.9), 3 - $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (40.7).

У випадку Li^+ , на кривих A –рН видно 3 півхвилі (інтеркаляція та адсорбція на поверхні двох типів нанокристалітів), а на кривих сорбції Na^+ – 2 півхвилі (адсорбція). Видно, що зі збільшенням рН з 3 до 8 сорбційна ємність за Na^+ зростає

рівномірно, більш швидко зростання відбувається у лужній області. У випадку сорбції Li^+ , на кривій $A - \text{pH}$ спостерігається плато у слабкокислій та нейтральній областях, а також різкий підйом при $\text{pH} > 9$. Варто підкреслити, що ємність за Li^+ значно перевищує ємність за Na^+ при pH 3-4. Збільшення температури прожарювання сорбентів призводить, в основному, до зниження їх сорбційної ємності в широкому інтервалі pH .

Для ідентифікації сорбції на тих або інших складових, застосовано метод ЯМР ^6Li спектроскопії (рис. 48, табл. 14). Досліджували зразок, насичений при pH 8 та pH 11, тобто з різним вмістом літію.

Таблиця 14 – Дані ЯМР ^6Li спектроскопії для зразку із вмістом шпінелі $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$

Сигнал	Умови переводу у Li -форму	δ , м.д.	Інтегральна інтенсивність, %	Механізм сорбції
I	pH 8	0.62	86	Інтеркаляція до фази шпінелі
II		-0.13	14	Адсорбція на поверхні наночастинок шпінелі
I	pH 11	0.61	59	Інтеркаляція до фази шпінелі
II		-0.11	19	Адсорбція на поверхні наночастинок шпінелі
III		-0.33	21	Адсорбція на поверхні наночастинок TiO_2

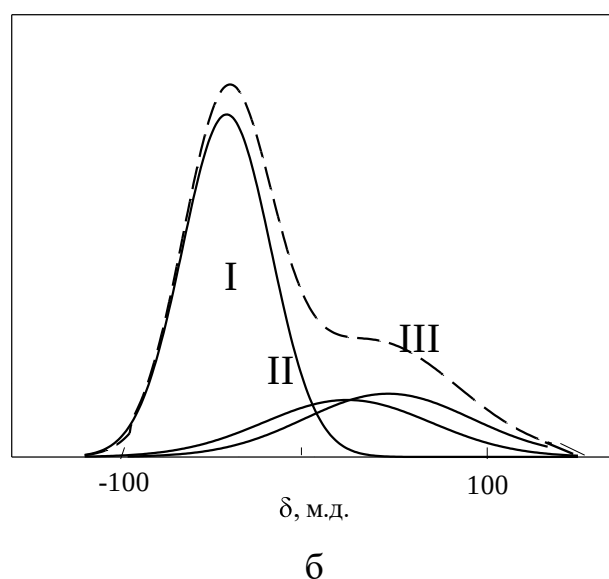
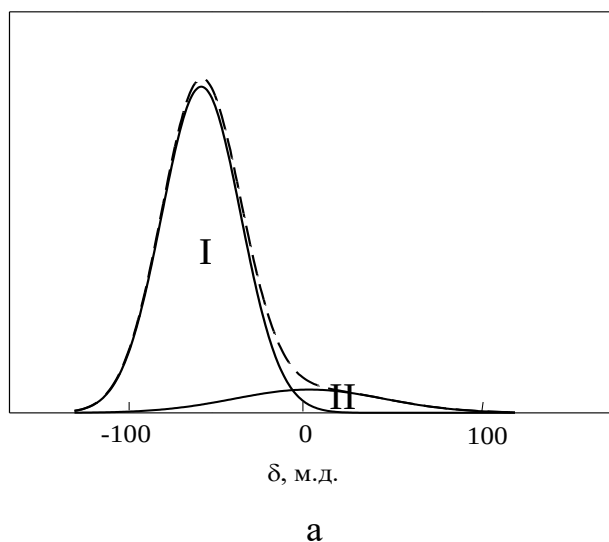


Рисунок 48 – ЯМР ${}^6\text{Li}$ спектр зразку, який містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, переведений у літієву форму при рН 8 (а) та рН 11 (б).

Для зразка, насиченого при рН 8, інтенсивний сигнал у слабкому полі (сигнал I) відповідає інтеркаляції, а у сильному полі (сигнал II у вигляді плеча) – адсорбції. Таким чином, поступовий підйом плато кривої А-рН в області рН 3-8 (див. рис. 47) обумовлений саме адсорбцією. У кислій області сорбція зумовлена інтеркаляцією. Теоретично, ємність зразку, який містить 40.7 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, має становити 2.3 ммоль г^{-1} у кислій області саме за рахунок цього механізму, проте на практиці реалізується ємність $0.35 \text{ ммоль г}^{-1}$, тобто 15% від теоретично

розрахованої величини. Для перевірки цього припущення сорбент, насичений іонами Li^+ при рН 3 розчиняли у соляній кислоті та аналізували розчин. Знайдено, що вміст літію у сорбенті відповідає саме розрахованій величині. Таким чином, при відмиванні сорбенту 1 М розчином HNO_3 після термообробки деінтеркаляція відбувається не повністю. У випадку зразку, що містить титанову шпінель (40% літію видаляється при відмиванні кислотою), видалення літію з титан-марганцевого зразку є менш повним,

Для сорбенту, насиченого при рН 11, реалізується 3 механізми: інтеркаляція та адсорбція на наночастинках шпінелі і TiO_2 . Співвідношення інтенсивностей сигналів I та II становить 3:1. Це відповідає співвідношенню кількостей інтеркальованих іонів Li^+ (2.3 ммоль г^{-1}) та адсорбованих на наночастинках шпінелі (0.7 ммоль г^{-1} , див. рис. 47а, друга півхвиля кривої 2). Співвідношення інтенсивностей сигналів II та III становить 1:1. Це знаходиться у відповідності з висотами другої та третьої півхвиль кривої 2 рис. 47а.

Звичайно, на сорбцію іонів Li^+ впливають інші іони, які присутні у розчині.

4.4.3 Сорбція іонів Li^+ з двох- та багатокомпонентних розчинів

Оскільки морська вода містить переважно іони Na^+ , досліджено сорбцію іонів Li^+ з двокомпонентного розчину, який містив 0.5 моль дм^{-3} NaCl . Варіювали концентрацію LiCl . Найбільшу ємність встановлено для зразків, що містять 40.9 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ та 47.8 % $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$. Ізотерми сорбції для цих матеріалів є дуже близькими. Для останнього зразка значна ємність ($> 2 \text{ ммоль г}^{-1}$), ймовірно, досягається за рахунок підвищеного вмісту шпінелі. Слід зазначити, що значення ємності за іонами Li^+ значно перевищує величину, одержану для нейтрального середовища за відсутності Na^+ (див. залежності $A - \text{pH}$, рис. 49). Це свідчить про те, що іони Na^+ полегшують сорбцію Li^+ внаслідок утворення дисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{O}^-\text{Na}^+$ замість недисоційованих $-\text{OH}$ та обміну $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$

за схемою (31). Такий вплив іонів Na^+ можливий лише на адсорбцію, що відбувається на поверхні нанокристалітів.

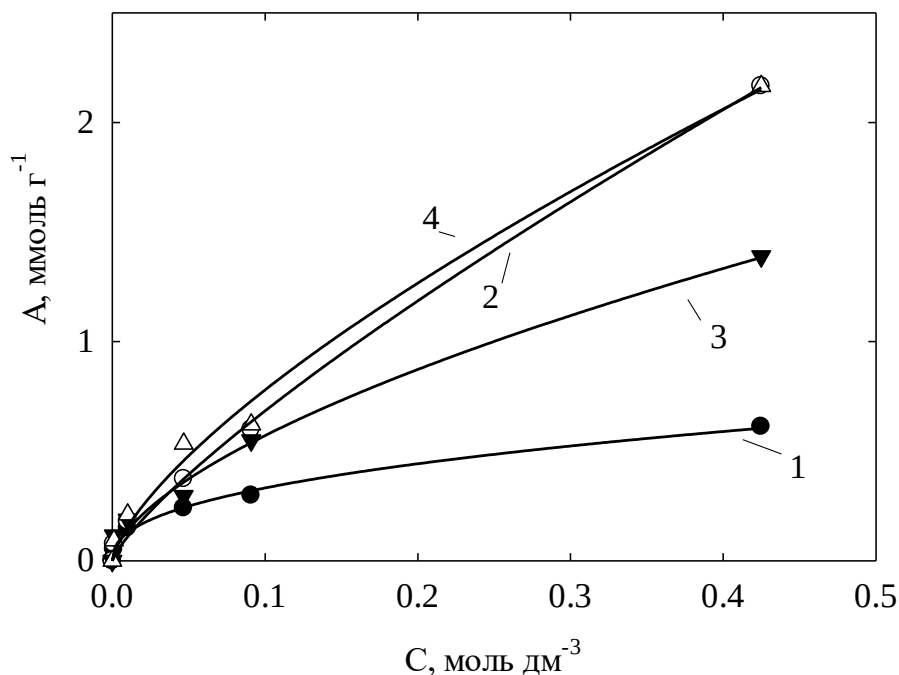


Рисунок 49 – Ізотерми сорбції іонів Li^+ у присутності Na^+ на зразках, що містять 50.9 % MnO_2 (1), 40.9 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (2), 40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (3) та 47.8 % $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (4). Зразки термооброблені при 500 (1), 600 (2, 4) та 700 °C (3).

Встановлено, що для моделювання ізотерм сорбції найбільш адекватні дані дає рівняння Фрейндліха (рис. 50):

$$A = kC^n, \quad (36)$$

де k та n – константи ($n < 1$).

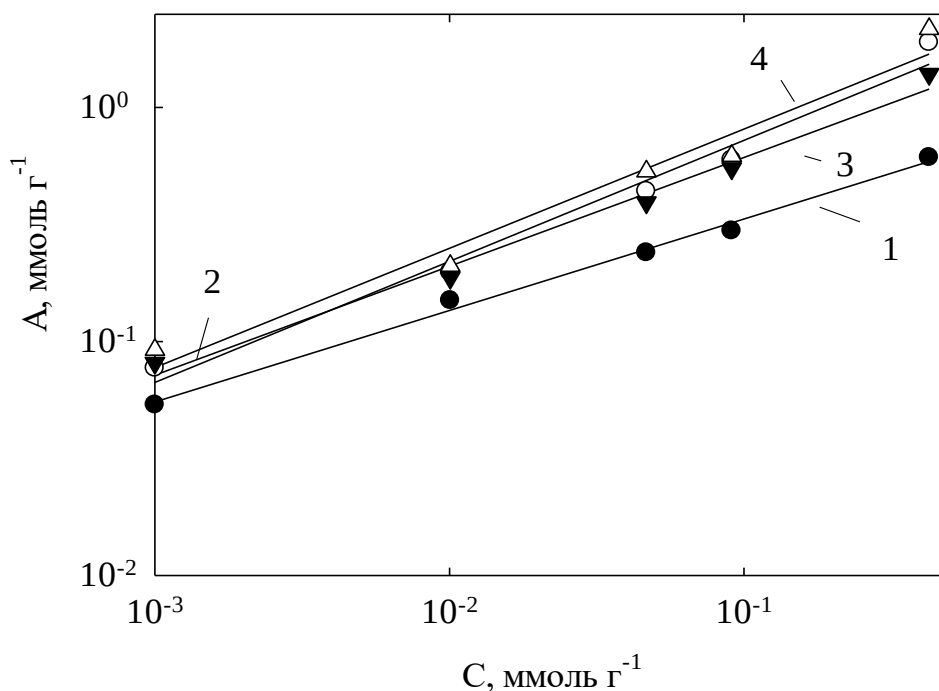


Рисунок 50 – Застосування моделі Фрейндліха до ізоотерм сорбції іонів Li^+ у присутності Na^+ на зразках, що містять 50.9 % MnO_2 (1), 40.9 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (2), 40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (3) та 47.8 % $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (4). Зразки термооброблені при 500 (1), 600 (2, 4) та 700° С (3).

Я.Б. Зельдович показав, що якщо прийняти енергетичну неоднорідність сорбційних центрів у вигляді експоненціального розподілу, ізоотерма Тьомкіна (ця модель передбачає лінійний розподіл) переходить в ізоотерму Фрейндліха [137]. За фізичним змістом константа k – сорбційна ємність при рівноважній концентрації розчину 1 ммоль г^{-1} , розмірність цієї величини – $(\text{ммоль г}^{-1})^{1-n}$, показник експоненти характеризує відхилення залежності $A-C$ від лінійності: чим ближче цей показник до 1, тим більше ізоотерма наближується до ізоотерми Генрі, яка являє собою прямопропорційну залежність від концентрації. Ізоотерма Генрі реалізується для енергетично однорідних сорбційних центрів, отже показник ступеня відображає цю характеристику. Константи рівняння Фрейндліха наведені у табл. 15.

Енергетична неоднорідність поверхні зумовлена наявністю дисоційованих і недисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{OH}$, $-\text{ONa}$, $-\text{O}^-\text{Na}^+$, $-\text{OLi}$, $-\text{O}^-\text{Li}^+$. Для зразків, що містять $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ та $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ енергетична неоднорідність є значно меншою, оскільки домінують пари $-\text{OLi}$ та $-\text{O}^-\text{Li}^+$. Підтвердженням цього є залежності коефіцієнтів селективності Li/Na від співвідношення концентрацій цих металів у розчині (рис. 51). З практичної точки зору важливою є область низьких співвідношень концентрацій іонів Li^+ , оскільки саме такі умови реалізуються у морській воді та шахтних водах. У цьому випадку найбільшою селективністю характеризуються зразки, які містять шпінель. Ряд селективності можна представити у вигляді $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4 > \text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4 > \text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$. У порівнянні зі зразком, що не містить шпінелі, коефіцієнт селективності є вищим на порядок.

Таблиця 15 – Застосування моделі Фрейндліха до ізотерм сорбції іонів Li^+ зразками, що містять шпінель

Температура прожарювання, град С	Манганвмісний компонент		Константи рівняння Фрейндліха	
	склад	вміст, %	k , (ммоль г^{-1}) $^{1-n}$	n
500	MnO_2	50.9	0.83	0.39
600	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$	40.9	2.34	0.52
700	$\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$	40.7	1.77	0.46
600	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	47.8	2.57	0.51

В області підвищеної концентрації літію залежності $K_s - C_{\text{Li}}/C_{\text{Na}}$ носять екстремальний характер. Екстремуми, вірогідно, зумовлені конкуруючою дією двох факторів: утворенням дисоційованих пар $-\text{O}^-\text{Na}^+$ з наступним обміном $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ (напрямок I, збільшення величини K_s) та формуванням недисоційованих пар $-\text{ONa}$ (напрямок II, зменшення K_s). Посиленню селективності сприяє й

інтеркаляція Li^+ у фазу шпінелі. Виходячи з цієї точки зору, для зразку що не містить шпінелі, в області низьких концентрацій іонів Li^+ домінує напрямок I, а високих – II. Навпаки, для шпінель-вмісних зразків при низькому співвідношенні концентрацій іонів Li^+ та Na^+ на поверхні нанокристалітів переважно формуються недисоційовані пари $-\text{ONa}$. Деяке підвищення коефіцієнту селективності в області високих концентрацій, вірогідно, зумовлено інтеркаляцією.

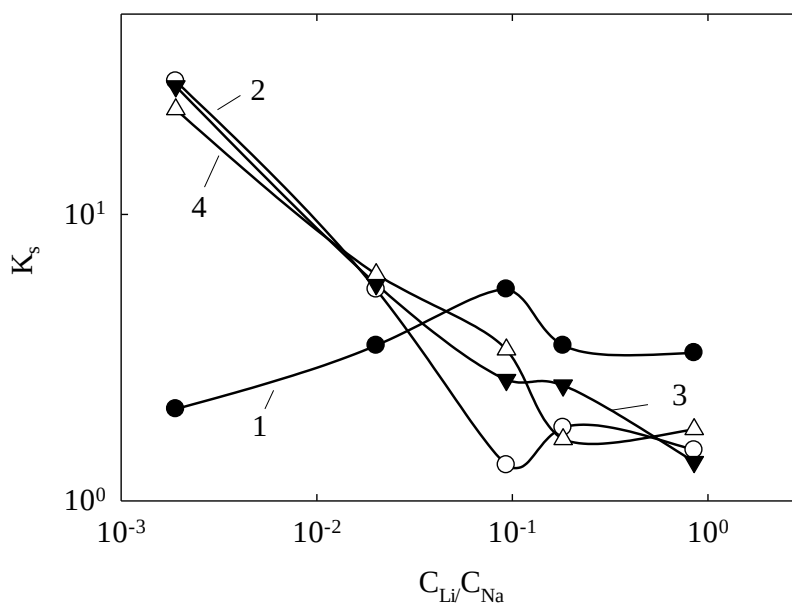


Рисунок 51 – Залежність коефіцієнту селективності Li/Na від співвідношення концентрацій цих металів у розчині. Зразки містили 50.9 % MnO_2 (1), 40.9 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (2), 40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (3) та 47.8 % $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ (4). Зразки термооброблені при 500 (1), 600 (2, 4) та 700 °C (3).

Підвищена селективність шпінельвмісних зразків до іонів Li^+ зумовлює їх сорбційну поведінку в середовищі морської води. Досліджували шпінельвмісні зразки на основі аморфного та кристалічного TiO_2 , які, поряд із підвищеною ємністю та значною селективністю до іонів Li^+ , характеризуються й достатньо великим розміром гранул (розмір домінуючої фракції не менше 1 мм). Результати наведено у табл. 16.

Таблиця 16 – Сорбція іонних компонентів морської води на шпінельвмісних зразках

Зв'язуюча основа TiO ₂	Шпінель	Вміст, мас. %	А, ммоль г ⁻¹				
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Рутил	LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄	40.9	0.026	0.109	0.026	0.074	0.042
Рутил	Li _{0.75} Mn _{0.25} Ti ₂ O ₄	40.7	0.024	0.109	0.015	0.014	0.027
Анатаз	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	22.2	0.010	0.071	0.011	0.031	0.013
Анатаз	LiMn ₂ O ₄	73	0.016	0.092	0.020	0.014	0.007

З таблиці 16 видно, що найвищою сорбційною ємністю за іонами Li⁺ характеризуються зразки із манганвмісною шпінеллю. Значний внесок до загальної ємності забезпечують іони жорсткості. При переробці морської води такі іони мають бути видалені. Варто зазначити, що мольне співвідношення концентрацій Li⁺ та Na⁺ у сорбентах становить 1:4, що значно менше, ніж у морській воді (1:18000).

Окрім сорбційної ємності, важливим фактором, що визначає доцільність застосування того або іншого сорбенту, є швидкість сорбції.

4.5. Швидкість сорбції іонів Li⁺. Вплив складу сорбенту та концентрації розчину

Перш за все, розглянемо перебіг сорбції за умов, коли лімітуючою стадією є дифузія в гранулах сорбенту. Досліджено матеріали, які містять (температура термооброби, °C): MnO₂ (500), LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄ (600), Li_{0.75}Mn_{0.25}Ti₂O₄ (700). Попередньо встановлено, що після переривання-поновлення контакту сорбенту з розчином швидкість сорбції збільшується. Отже принаймні однією з лімітуючих стадій сорбції є дифузія іонів у гранулах сорбенту [4].

Встановлено, що умови термооброби при синтезі сорбентів визначають швидкість сорбції (рис. 52). На осі ординат наведено співвідношення A/A_{∞} , де A – сорбційна ємність, яка досягається за певний проміжок часу (τ), а A_{∞} – рівноважна

величина ($\tau \rightarrow \infty$). Це співвідношення відповідає ступеню завершеності сорбції. Рівноважне значення рН становить ≈ 4 . Зсув рН до кислої області вказує, що сорбція відбувається зокрема за іонообмінним механізмом. Такий механізм реалізується за рахунок поверхневих груп $-\text{OH}$, а невідповідність різниці рН розчину до та після сорбції величині A_∞ пов'язана з одночасним поглинанням аніонів. Останнє має призводити до збільшення рН рівноважного розчину.

Таким чином, можна розрахувати ефективний коефіцієнт дифузії (D), який відповідає обміну $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$:

$$D = 0,03 \frac{d^2}{4\tau_{0,5}}, \quad (37)$$

де $\tau_{0,5}$ – час напівобміну, d – діаметр гранул. Збільшення температури прожарювання сорбенту (t) на кожні 100°C призводить до зменшення коефіцієнту дифузії іонів Li^+ на порядок. Більш рухливими є іони Na^+ . Проте підвищення температури сприяє збільшенню співвідношення ємностей за іонами Li^+ та Na^+ .

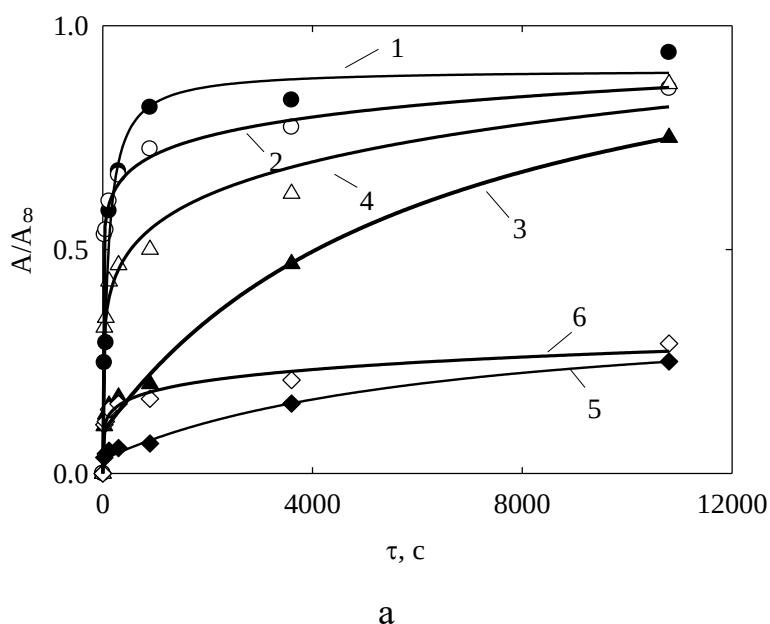


Рисунок 52 – Залежність ступеня завершення сорбції Li^+ (на матеріалах $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (1), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (3), MnO_2 (5)) та Na^+ (на матеріалах $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (2), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (4), MnO_2 (6)) від часу (а), коефіцієнту дифузії Li^+ (1) та Na^+ (2), а також співвідношення вмісту Li^+ та Na^+ у сорбенті (3) від температури його прожарювання (б).

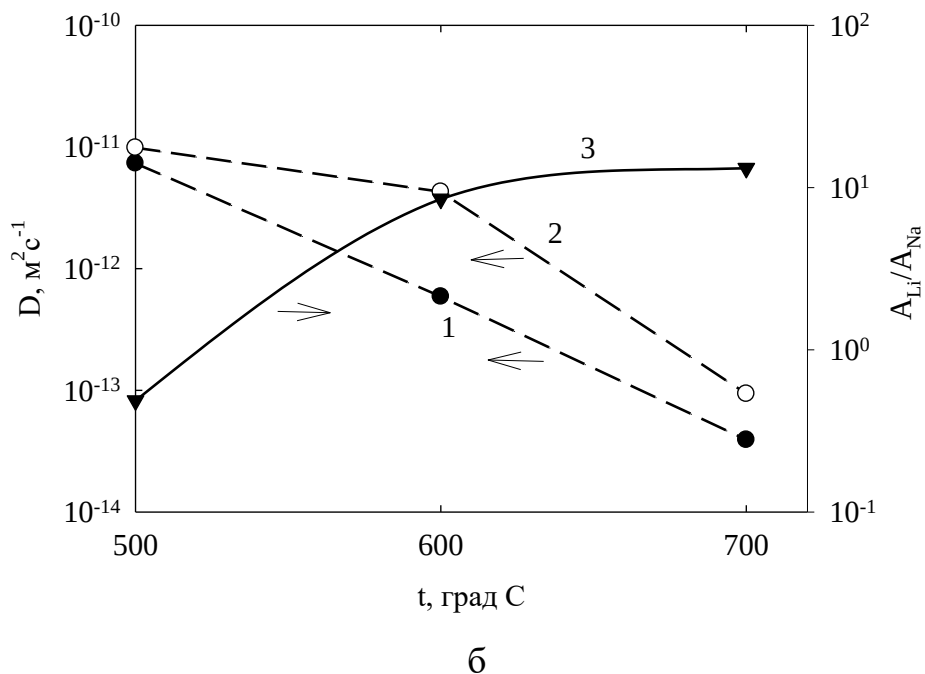


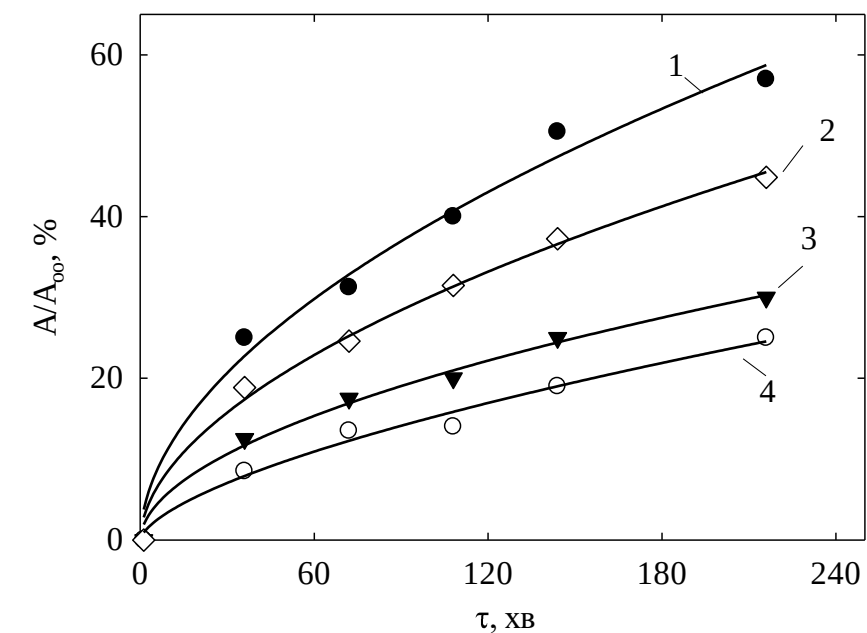
Рисунок 52 – продовження

Практичне значення має сорбція з низькоконцентрованих розчинів. Досліджували сорбенти, отримані у вигляді великих гранул, які містять шпінель: $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 . Вихідна концентрація нейтрального розчину LiCl становила $0.1 \text{ ммоль дм}^{-3}$, а дозування сорбенту – 10 г дм^{-3} . Виходячи з цього, максимально можлива ємність сорбенту становила $0.01 \text{ ммоль г}^{-1}$. Залежності ступеня завершеності сорбції від часу наведено на рис. 53.

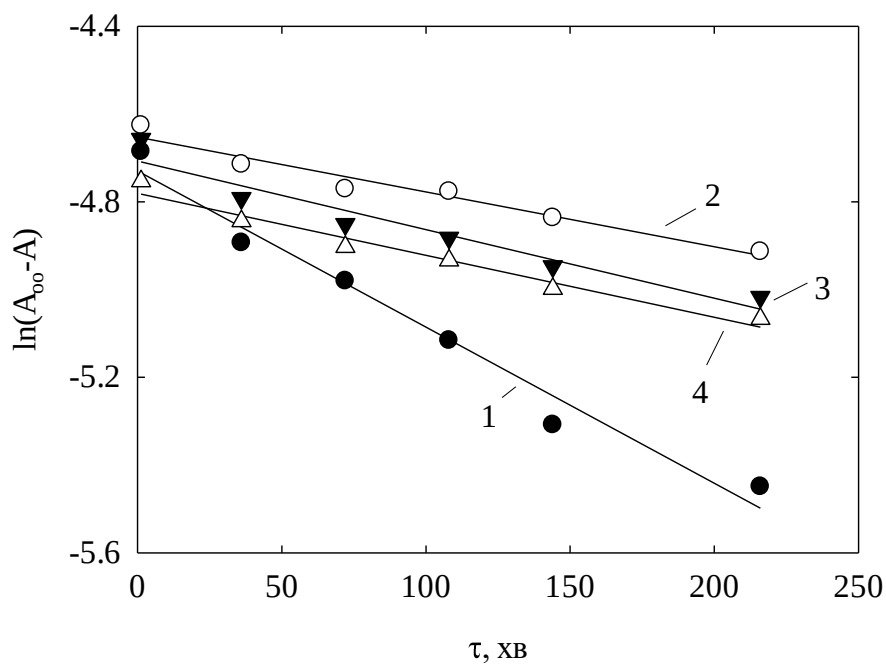
В основному, спостерігається тенденція до збільшення швидкості сорбції зі зниженням вмісту шпінелі.

$$\ln (A_{\infty} - A) = \ln A_{\infty} - k_1 \tau, \quad (38)$$

де k_1 – константа. Дані, отримані за розрахунками кривих, наведені у табл. 17.



а



б

Рисунок 53 – Залежності ступеня завершеності сорбції від часу (а), застосування моделі псевдопершого порядку (б). Сорбенти містили $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), LiMn_2O_4 (2), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (4).

Таблиця 17 – Застосування моделі псевдопершого порядку до сорбції іонів Li^+ на матеріалах, які містять шпінель

Шпінель	Вміст шпінелі, %	$k \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$A_\infty, \text{ммоль г}^{-1}$	
			експери- менталь- на	розрахо- вана
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	23.6	5.92	0.0095	0.0091
$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$	40.9	2.60	0.0090	0.0091
$\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$	40.7	2.35	0.0091	0.0085
LiMn_2O_4	13.0	2.08	0.0093	0.0097

Найбільшою швидкістю сорбції характеризується матеріал, який не містить мангану. Для манганвмісних сорбентів швидкість хімічної взаємодії іонів із сорбентом є приблизно однаковою.

Взагалі, вилучення іонів Li^+ з розчину відбувається досить повільно у динамічному режимі. Рис. 54 ілюструє концентрацію цих іонів на виході з колонки як функцію співвідношення об'ємів розчину та сорбенту (V_p/V_c). Швидкість пропускання розчину становила 1 об'єм, що відповідає об'єму сорбенту, за 1 год. Дані наведено для сорбенту, що містить $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Знайдено, що при проходженні 150 об'ємів розчину через колонку (розчин містив $0.1 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ LiCl}$), ступінь вилучення літію становив 99%. Ємність до проскоку становила $0.27 \text{ ммоль г}^{-1}$, тобто є близькою до величини, що відповідає плато на кривій А-рН. Проте при вилученні літію з морської води задача полягає не у повному видаленні іонів цього металу, а в якомога більшому насиченні сорбенту. Застосування шпінельвмісних сорбентів саме для цієї мети розглянуто в наступному розділі.

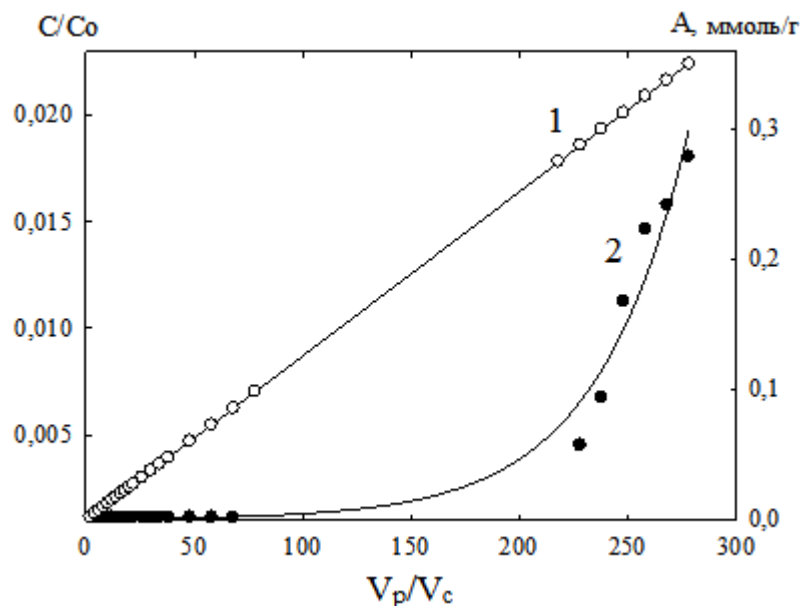


Рисунок 54 – Сорбційна ємність іоніту (1) та співвідношення концентрації іонів Li^+ на виході з колонки до початкової концентрації (2) як функції співвідношення об'ємів розчину LiCl та сорбенту, що містить шпінель $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

4.6 Висновки до розділу 4

– Із застосуванням методів потенціометричного титрування та ЯМР ^6Li спектроскопії встановлено механізм сорбції іонів Li^+ на титанових сорбентах, які містять шпінель. LiTi_2O_4 або $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, та на титан-марганцевих матеріалах, які містять $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Цей механізм включає адсорбцію іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів анатазу та шпінелі, а також інтеркаляцію до фази шпінелі. У випадку іонів Na^+ , їх поглинання відбувається тільки на поверхні нанокристалітів.

– Із застосуванням імпедансної спектроскопії показано, що адсорбція іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів анатазу та літій-титанової шпінелі супроводжується утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{OLi}$. Це, окрім інтеркаляції, є додатковим фактором, який обумовлює селективність сорбентів. Наприклад, для сорбенту, що містить шпінель LiTi_2O_4 , коефіцієнт селективності Li^+/Na^+ зростає від 44 до 598 в інтервалі рН 8-12.

– Досліджено сорбцію з двокомпонентних розчинів, які містять не тільки іони Li^+ , але й іони інших лужних металів або іони жорсткості. Встановлено, що сторонні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Ця послідовність збігається з константою дисоціації відповідних основ, за виключенням NH_4OH . Отже, чим слабша основа, тим більше іони відповідного металу пригнічують сорбцію іонів Li^+ . Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи.

– Встановлено оптимальний склад нанокompозиту на основі анатазу, який поєднує оптимальні функціональні властивості: великий розмір гранул та сорбційну ємність за іонами Li^+ . Такий нанокompозит містить 13% шпінелі LiMn_2O_4 . Його ємність становить 1.7 ммоль г^{-1} .

– Встановлено, що залежність сорбційної ємності готового матеріалу від температури синтезу має екстремальний характер. Найбільші значення ємності досягаються для зразків, оброблених при $400\text{-}600^\circ\text{C}$, в яких відбувається формування літєвої шпінелі. При подальшому підвищенні температури обробки відбувається конденсація $-\text{OH}$ груп, що призводить до зменшення ємності, а також зменшується питома площа поверхні.

– Для сорбентів, які містять титан-марганцеву шпінель, встановлено, що при сорбції з однокомпонентних Li^+ -вмісних розчинів ізотерми моделюються рівнянням Тьомкіна, яка передбачає лінійний розподіл центрів сорбції за енергіями. Помітною є тенденція до посилення енергетичної неоднорідності сорбційних центрів зі зростанням вмісту шпінелі. При сорбції з двокомпонентного розчину, що містить також NaCl , ізотерми моделюються рівнянням Фрейндліха, що свідчить про експоненціальний розподіл енергетично неоднорідних центрів сорбції. Експонента Фрейндліха становить $0.46\text{-}0.52$ при вмісті шпінелі $40.7\text{-}47.8\%$. При приблизно рівному вмісті Na^+ та Li^+ у розчині сорбційна ємність за іонами Li^+ досягає 2.2 ммоль г^{-1} .

– Показано, що при сорбції з розчинів високої концентрації лімітуючою стадією сорбції іонів Li^+ є дифузія у гранулах сорбенту, а з низькоконцентрованих – хімічна реакція псевдопершого порядку. Такою реакцією є утворення пар фіксований іон-протиіон. Встановлено склад сорбенту, для якого досягається оптимальне поєднання швидкості сорбції та селективності (сорбент, що містить 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$). Коефіцієнт дифузії іонів Li^+ становить $5.88 \times 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, а мольне співвідношення іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті – 8.5. Константа швидкості реакції при сорбції з низькоконцентрованих розчинів становить $2.6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Найбільша швидкість досягається для сорбенту, що містить 23.6% шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($5.9 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). При вилученні іонів Li^+ з води ємність до проскоку досягається при пропусканні 200 об'ємів розчину.

– При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Na^+ та Li^+ становить 18000, аналогічна величина для шпінельвмісних сорбентів досягає лише 4 (сорбент, що містить 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$), 4.5 (40.7 % $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$), 7 (22.2% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 5.7 (13 % LiMn_2O_4).

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЛІТІЙСЕЛЕКТИВНИХ СОРБЕНТІВ

Для багаторазового використання сорбентів необхідною умовою є якомога більший ступінь регенерації, а також хімічна стійкість при дії агресивних реагентів, які є необхідними для вивільнення сорбованих компонентів із твердої фази. До обов'язкових умов відносяться також сталість величин сорбційної ємності при повторенні циклів адсорбції-регенерації, що передбачає незмінність питомої поверхні. Важливим фактором є також незмінність гранулометричного складу. У зв'язку з цим у розділі вирішується задача встановлення закономірностей регенерації сорбентів на основі $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$. Іншою проблемою є інтегрування сорбційних процесів до технологічного ланцюга опріснення солоних вод, яка включає зворотний осмос або електродіаліз. Таке інтегрування передбачає отримання комерційних продуктів: як основного (прісна вода), так і побічного (літійвмісні сполуки). Необхідною є також утилізація розчинів, отриманих при регенерації сорбентів.

5.1 Регенерація Li-заміщених форм сорбентів у статичних умовах. Вплив реагенту

Для вивчення регенерації використовували сорбенти, термооброблені при 600 °C (фракція 0.16-0.25 мм). Матеріали на основі кристалічного TiO_2 містили шпінель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (23.6%), $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (35.8%), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (40.9%), та LiMn_2O_4 (13%). Матеріал із більшим вмістом мангану, тобто той, що містив 47.8% $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$, у дослідженнях не використовувався, оскільки він осаджується у вигляді дрібнодисперсного порошку, який не придатний для наповнення сорбційних колон. Попередньо сорбенти насичували іонами Li^+ у динамічному режимі при використанні 0.1 М розчину LiCl (див. розділ 4), а сорбційну ємність визначали за різницею концентрацій розчинів на вході та на виході з колонки. Потім через колонку пропускали 1 об'єм води, сорбент розділяли на декілька рівних

порцій, які кількісно переносили до колб, куди додавали розчин реагенту. В ролі останнього використовували 1 М розчини NaOH, HNO₃, HCl та H₂SO₄. Для порівняння застосовували також деіонізовану воду. Дозування сорбенту становило 10 г дм⁻³.

Ступінь десорбції після регенерації, яка тривала протягом 24-48 год, ілюструє рис. 55. Слідові кількості іонів Li⁺, які знайдені у воді, скоріш за все, пов'язані з видаленням необмінно сорбованого електроліту з макропор. Його наявність обумовлена високою концентрацією розчину, який використовувався для насичення.

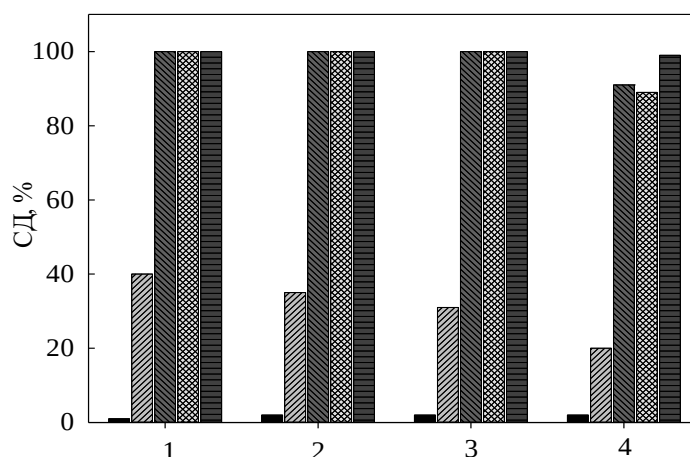
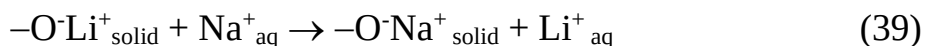


Рисунок 55 – Регенерація Li-заміщених форм сорбентів, які містять шпінель:

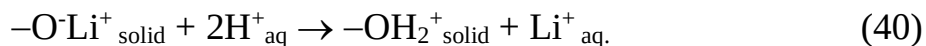
Li₄Ti₅O₁₂ (1), Li_{0.75}Mn_{0.25}Ti₂O₄ (2), LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄ (3), LiMn₂O₄ (4). Реагенти:

деіонізована вода (■), 1 М розчини NaOH (▨), HNO₃ (▩), HCl (▧), H₂SO₄ (▤).

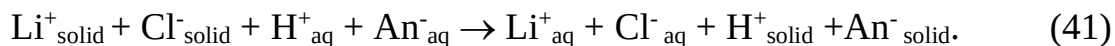
Встановлено, що при взаємодії з 1 М розчинами кислот регенерація сорбенту відбувається повністю. При обробці деіонізованою водою ступінь регенерації становить лише 1-2 %, що зумовлено видаленням необмінно сорбованих іонів Li⁺ із вузьких пор (ці іони не були видаленні при промиванні Li-форми зразків). Іонний обмін відбувається при обробці зразків лугом:



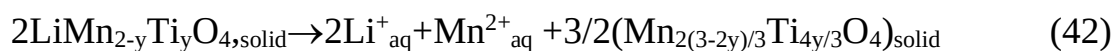
та кислотою:



Десорбція може включати й руйнування недисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{OLi}$. У середовищі кислот HAn регенерація включає також і деінтеркаляцію Li^+ :



У лужному середовищі обмін $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ призводить до досягнення ступеня десорбції 40 % у випадку сорбенту на основі TiO_2 . У випадку титан-марганцевого сорбенту з меншим вмістом шпінелі, $\text{RD}=30\%$. Під дією кислот досягається повна десорбція Li^+ . Проте у сірчаній кислоті знайдено титан (регенерація сорбенту на основі TiO_2): його концентрація становить 0.1 мг дм^{-3} (20°C) та 0.2 мг дм^{-3} (45°C). Ці втрати відповідають 0.001 та 0.002 мас. %. Для титан-марганцевого сорбенту, який містив $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, встановлено, що у середовищах HCl та H_2SO_4 втрати марганцю становлять 0.005 - 0.007 мас. % при 20°C та 0.01 - 0.014 мас. % при 45°C . З формальної точки зору, вимивання мангану зі шпінелі можна представити у вигляді схеми [14]:



У випадку композиту, який не містив титану (тобто для сорбенту, який містив шпінель LiMn_2O_4), втрати мангану є ще більшими: у середовищах HCl та H_2SO_4 втрати марганцю становлять 0.08 - 0.12 мас. % при 20°C та 0.1 - 0.18 мас. % при 45°C . Це свідчить про те, що при багаторазовому застосуванні, яке передбачає регенерацію соляною або сірчаною кислотою, шпінель буде поступово вимиватися, а сорбент – втрачати свої селективні властивості. Таким чином, сорбент потрібно буде періодично оновлювати, що не є доцільним з економічної точки зору.

Відновлення мангану(IV) супроводжується виділенням кисню у середовищі H_2SO_4 або хлору (HCl). Інтенсивність таких процесів підвищується зі збільшенням

температури та концентрації кислот. Проте в азотній кислоті не було знайдено мангану. Оскільки комплексна переробка елюату передбачає не тільки отримання сполук літію, але й утилізацію розчину, азотна кислота виглядає більш привабливо, адже розчин, що містить аніони NO_3^- , можна використати для отримання мінеральних добрив. Отже, надалі для регенерації застосовували саме розчин HNO_3 .

Слід відзначити, що найменша десорбція реалізується у випадку композиту, який містив LiMn_2O_4 . Для досягнення повноти регенерації необхідна повторна обробка 1 М розчином HNO_3 . Встановлено, що у цьому випадку максимальне дозування сорбенту становить 500 г дм^{-3} .

Азотною кислотою можна повністю регенерувати сорбент з невеликим вмістом мангану (тобто матеріал, що містить $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$). Проте, зважаючи на те, що цей сорбент демонструє найнижчу селективність до іонів Li^+ , у подальших дослідженнях він не використовувався. На перебіг регенерації дуже впливають умови, а саме дозування сорбенту та концентрація кислоти. Умови його регенерації суттєво впливають на швидкість десорбції Li^+ .

5.2 Швидкість регенерації Li-заміщених форм сорбентів у статичних умовах. Вплив дозування сорбенту та концентрації кислоти

У цьому підрозділі наведено дані щодо впливу концентрації розчину HNO_3 та дозування сорбентів на перебіг їх регенерації. Для досліджень використовували матеріали, які містили титан-марганцеву шпінель ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$), титанову шпінель ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) та марганцеву шпінель (LiMn_2O_4). Температура термообробки при синтезі цих сорбентів становила 600°C . У випадку титан-марганцевого сорбенту варіювали його дозування та концентрацію азотної кислоти. При концентрації останньої 1 М, співвідношення мас розчину та сорбенту становило 2, 5, 10, 50 та 100. Відповідно, дозування сорбенту – 500, 200, 100, 20 та 10 г дм^{-3} . Десорбцію здійснювали при 25°C . При варіюванні концентрації кислоти дозування

сорбенту становило 10 г дм^{-3} . Для інших сорбентів концентрація кислоти становила 1 М , а дозування – 10 г дм^{-3} .

Як видно з рис. 56а, найбільшою швидкістю десорбції характеризується оксид, який не містить мангану (для більшої наочності, на рисунку наведені тільки початкові ділянки кривих в інтервалі $\tau < 3 \text{ год}$). Титан-марганцевий сорбент демонструє меншу швидкість десорбції, що, вочевидь, зумовлено не лише обміном за схемою (40), а й деінтеркаляцією Li^+ (схема 41). Дозування сорбенту $10\text{-}100 \text{ г дм}^{-3}$ практично не впливає на швидкість десорбції, подальше збільшення кількості сорбенту пригнічує десорбцію.

Непрямим підтвердженням механізму деінтеркаляції та руйнування йонних пар слугує й підпорядкування залежностей $A\text{--}\tau$ моделі рівняння хімічної реакції псевдопершого порядку (рис. 56б). Це рівняння виглядає наступним чином:

$$\ln (A_0 - A) = \ln A_0 - k_1 \tau . \quad (43)$$

Тут A_0 – вихідна ємність сорбенту. Значення констант наведені у табл. 18. Хороша відповідність експериментальних та розрахованих даних, а також високий коефіцієнт кореляції (97-98%) підтверджує правильність вибраної моделі. Час, необхідний для досягнення $\text{RD}=99\%$ (у цьому випадку $A=0.99A_0$), визначається за формулою:

$$\tau = -\frac{\ln 0.01}{k_1} = \frac{4.6}{k_1} \quad (44)$$

Таким чином, час повної десорбції становить 16 год для сорбенту на основі TiO_2 та 40-50 год для титано-марганцевого сорбенту. Отже, вибраний час десорбції (48 год) є цілком достатнім для повної регенерації сорбенту.

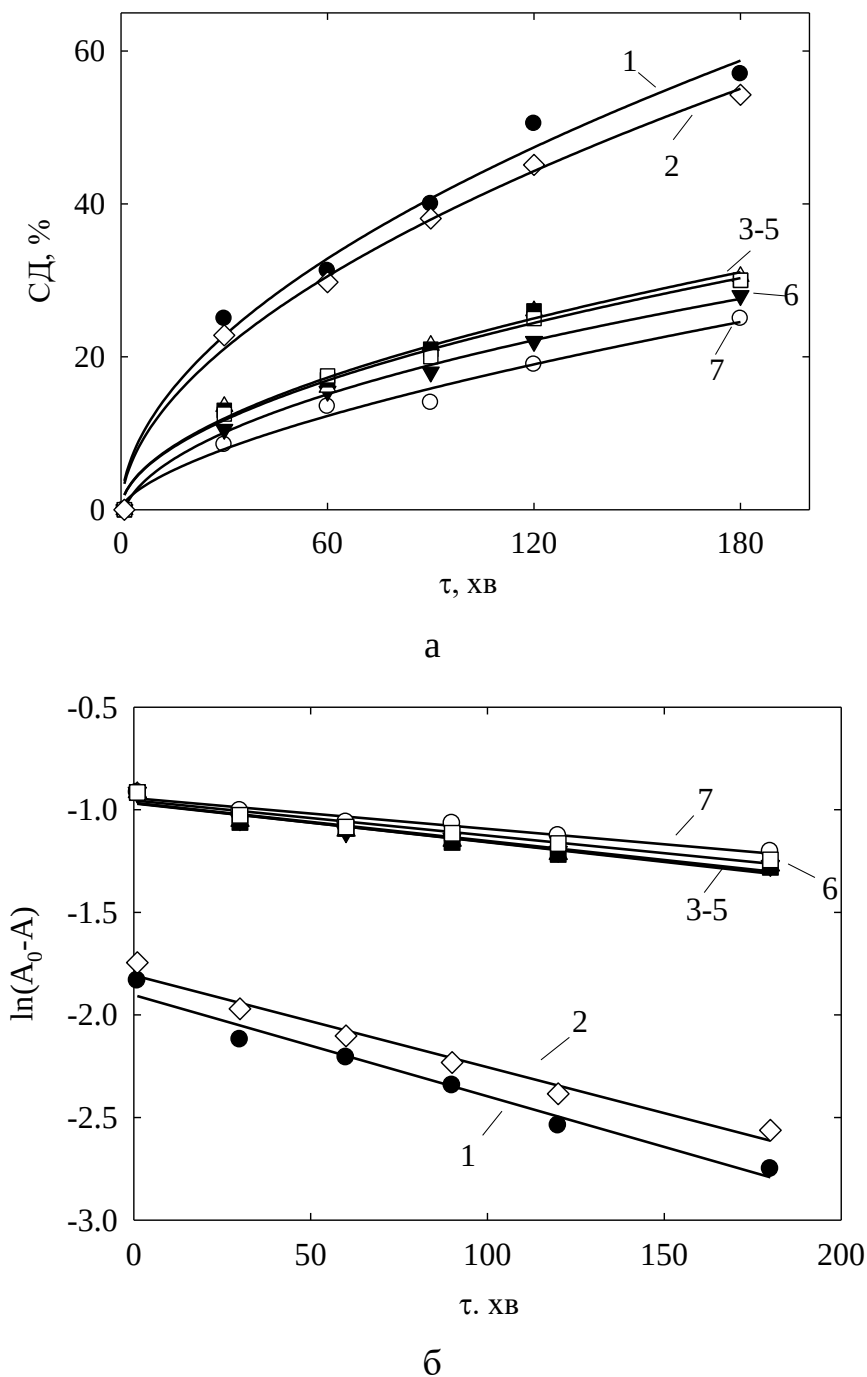


Рисунок 56 – Залежність ступеня регенерації сорбентів, які містять $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), LiMn_2O_4 (2), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3-7) від часу (а), застосування моделі десорбції псевдопершого порядку (б). Реагент – 1 М розчин HNO_3 , дозування сорбенту: 10 (1, 6, 7), 20 (5), 100 (4), 200 (3), 1000 (2) г дм^{-3} .

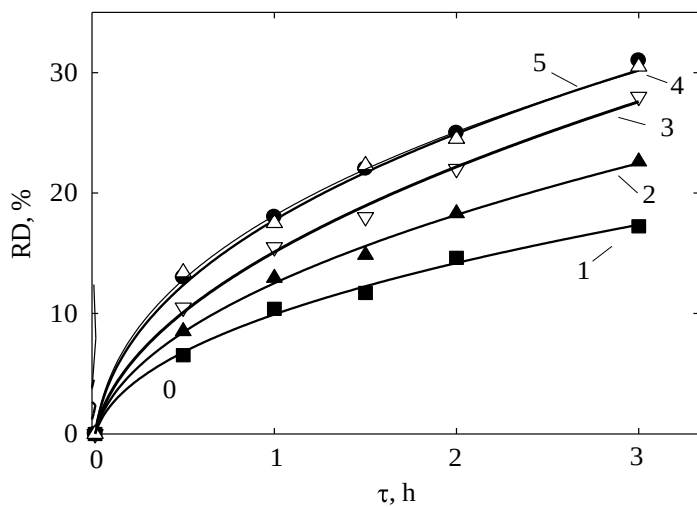
Зменшення швидкості десорбції зі збільшенням дозування сорбенту, вірогідно, обумовлено зниженням концентрації кислоти. Якщо дозування сорбенту

становить 500 г дм⁻³, на регенерацію 1 кг сорбенту витрачається 0.8 моль кислоти, яка міститься у 2 дм⁻³. Таким чином, остаточна концентрація HNO₃ становитиме 0.6 М. Шляхом титрування встановлено, що остаточна концентрація HNO₃ відповідає 0.57 М – ця величина є близькою до розрахованої. Для дозування 200 г дм⁻³ експериментальна величина остаточної концентрації кислоти досягає 0.81 М (0.84 М – розрахована величина), а для дозування 100 г дм⁻³ – 0.9 М (0.92 – розраховане значення).

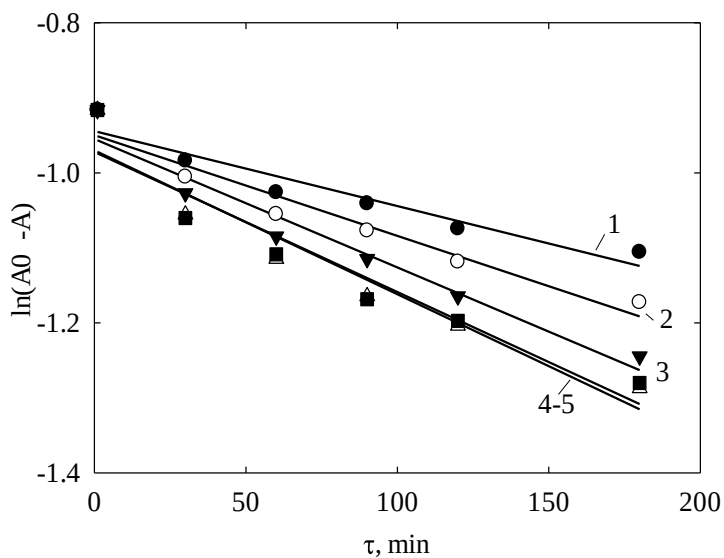
Таблиця 18 – Моделювання кінетичних кривих десорбції Li⁺ за рівнянням псевдопершого порядку

Вміст шпінелі	Дозування, см ³ дм ⁻³	Концентрація HNO ₃ , М	$k \times 10^5$, с ⁻¹	А. ммоль г ⁻¹		τ, год (СД=99%)
				експериментальна	розрахована	
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , 23.6%	10	1.0	8.21	0.16	0.15	15
LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄ , 40.9%	10	1.0	3.18	0.40	0.38	40
	20	1.0	3.13	0.40	0.38	41
	100	1.0	3.10	0.40	0.38	41
	200	1.0	2.85	0.40	0.39	45
	500	1.0	2.50	0.40	0.39	51
	10	0.1	1.67	0.40	0.39	76
	10	0.2	2.23	0.40	0.39	55
	10	2.0	2.88	0.40	0.38	44
	10	3.0	3.18	0.40	0.38	40
LiMn ₂ O ₄ , 13%	10	1.0	7.77	0.21	0.23	17

Дійсно, зменшення концентрації HNO_3 гальмує десорбцію (рис. 57). Встановлено, що кінетичні криві $A-\tau$ також моделюються рівнянням псевдопершого порядку.



а



б

Рисунок 57 – Ступінь десорбції Li^+ з титан-марганцевого сорбенту як функція часу (сорбент містив $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$). Концентрація розчину HNO_3 становила 0.1 (1), 0.2 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5) М.

Як видно з табл. 18, зменшення концентрації кислоти призводить до уповільнення десорбції. У випадку вихідної концентрації кислоти 0.1 М, її остаточна концентрація становила 0.094 М (розрахована величина становить 0.096 М). Варто зазначити, що при перевищенні концентрації кислоти понад 1 М відбувається деяка фрагментація гранул сорбенту: після регенерації встановлено наявність фракції сорбенту < 0.16 мм ($\approx 10\text{-}15\%$). Таким чином, для багаторазової регенерації доцільно застосовувати 1 М розчин HNO_3 . Для запобігання утворення великого об'єму елюату рекомендовано дозування сорбенту 200 г дм^{-3} . При цьому за 30 год згідно розрахункам досягається ступінь регенерації $\approx 95\%$.

Слід відзначити, що тривалий контакт із розчином азотної кислоти не призводить до зміни морфології титан-марганцевого сорбенту (рис. 58, порівняти з рис. 25).

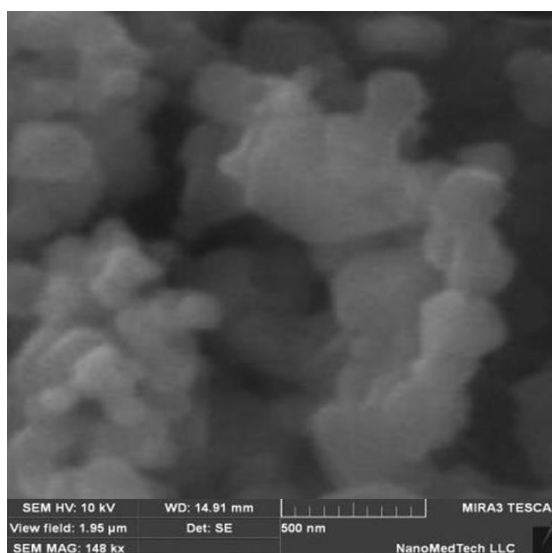


Рисунок 58 – Морфологія сорбенту, який містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, після регенерації 1 М HNO_3 .

Серед досліджених сорбентів, найбільша швидкість десорбції досягається для матеріалів, які містять LiMn_2O_4 та $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. Це, вочевидь, обумовлено невисоким вмістом шпінелі. Проте для цих сорбентів характерною є нижча

селективність до іонів Li^+ (див. табл. 16). Окрім того, регенерація сорбенту, що містить LiMn_2O_4 , потребує більшої кількості кислоти.

Повна регенерація сорбентів кислотою та стійкість у кислому середовищі дозволяє використовувати їх багаторазово.

5.3 Багаторазове використання сорбентів

Досліджували сорбенти, які містили шпінель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, та LiMn_2O_4 (температура термообробки при синтезі становила 600°C). Для дослідження сорбції Li^+ з багатокомпонентного розчину використовували модельний розчин, склад якого за іонами лужних металів відповідав морській воді, з якої видалено іони жорсткості. Результати дослідження багаторазової сорбції-регенерації наведено у табл. 19.

Таблиця 19 – Сорбція іонів лужних металів та регенерація сорбенту, який містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$

Цикл	Сорбція, A/A_1 , ммоль г^{-1}			Десорбція					
				A , ммоль г^{-1}			Концентрація розчину, ммоль дм^{-3}		
	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+
1	1.00	1.00	1.00	0.003	0.01	0.001	2.6	11.6	2.6
2	1.03	0.96	1.03	0.001	0.01	0.001	5.4	23.2	5.5
3	1.03	0.85	1.00	0.002	0.02	0.001	8.5	34.0	7.5
4	1.02	1.00	0.97	0.002	0.02	0.001	11.7	46.7	10.7
5	0.98	0.96	0.92	0.001	0.02	0.001	15.0	60.5	14.1
6	0.87	0.81	0.80	0.005	0.07	0.006	18.0	68.5	17.0
7	0.71	0.70	0.68	0.010	0.11	0.009	20.5	74.3	19.4
Після промивання свіжоприготованим розчином HNO_3									
1	1.02	0.96	0.99	0.002	0.01	0.001	2.8	11.1	2.8

У випадку титан-марганцевого сорбенту для першого циклу сорбції отримано наступні значення сорбційної ємності (A_1 , ммоль $г^{-1}$): Li^+ – 0.063, Na^+ – 0.27, K^+ – 0.065. Після кожного циклу втрати регенеруючого розчину становили $0.2V_c$ (тут V_c – об'єм сорбенту, який становив 223 см^3). Отже після сьомого циклу об'єм регенеруючого розчину становив $3.8 V_c$. Як видно з таблиці, після кожного циклу сорбції-десорбції, зростає вміст іонів лужних металів в елюаті. Після п'ятого циклу спостерігається зменшення ступеня десорбції, що свідчить про зсув сорбційної рівноваги у бік утворення заміщеної форми сорбенту.

Крім того, погіршення регенерації обумовлено виснаженням розчину кислоти, який витрачається на обмін $H^+ \rightarrow Li^+$. Варто зазначити, що після 5 циклу концентрація іонів Li^+ в елюаті становить $\approx 0.01\%$, що відповідає вмісту літію у розчині, який утворюється при випарюванні води деяких сольових озер Чилі. Враховуючи, що у морській воді вміст іонів Li^+ становить $0.014\text{ ммоль м}^{-3}$, сорбційний метод дозволяє їх сконцентрувати більш ніж у 1000 разів. Співвідношення концентрацій Na^+ та Li^+ у морській воді досягає 18000, в елюаті воно становить ≈ 4 . Аналогічне співвідношення для іонів K^+ та Li^+ дорівнює 357 (морська вода) та ≈ 1 (концентрат солей).

Після сьомого циклу сорбент повторно регенерували свіжоприготованим 1 М розчином HNO_3 , який не містить іони лужних металів. Встановлено, що при цьому матеріал відновлює свої сорбційні властивості: ємність за кожним іоном відповідає величині A , яка реалізується після першого циклу. Оскільки протягом шостого та сьомого циклів поглинальна здатність сорбенту погіршується (зменшення сорбції на 30%), подальше використання сольового концентрату як регенеруючого розчину є недоцільним. У цьому випадку рекомендується промивання сорбенту свіжоприготованим розчином кислоти. У подальшому утворений елюат можна застосовувати у серії наступних циклів сорбції-десорбції.

Встановлено, що сорбент, який містить шпінель $Li_4Ti_5O_{12}$, не втрачає сорбційну здатність протягом 10 циклів сорбції-десорбції (табл. 20). Для першого

циклу сорбції отримано такі значення A_1 : TiO_2 становила: $\text{Li}^+ - 0.012$, $\text{Na}^+ - 0.14$, $\text{K}^+ - 0.012$.

Таблиця 20 – Сорбція іонів лужних металів та регенерація сорбенту, який містить шпінель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Цикл	Сорбція, A/A_1 , ммоль г^{-1}			Десорбція					
				A , ммоль г^{-1}			Концентрація розчину, ммоль дм^{-3}		
	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+
1	1.00	1.00	1.00	0	0.005	0	0.47	5.34	0.47
2	1.01	0.99	1.03	0.001	0.006	0.001	0.96	10.92	0.96
3	0.98	1.03	0.98	0	0.003	0.001	1.47	16.74	1.47
4	1.02	1.05	0.97	0.002	0.004	0.002	2.00	22.83	2.00
5	0.95	0.99	1.02	0.001	0.002	0.001	2.56	29.22	2.56
6	1.03	0.98	1.01	0	0.005	0	3.15	35.94	3.15
7	0.99	1.02	1.00	0.001	0.002	0.005	3.77	43.03	3.77
8	1.02	0.96	0.99	0.002	0.003	0.001	4.43	50.52	4.43
9	1.05	0.97	0.98	0	0.004	0.002	5.13	58.47	5.13
10	0.99	1.01	1.02	0	0.002	0.002	5.85	66.93	5.85

Порівняння даних таблиць 5.3 та 5.2 дозволяє зробити висновок, що титанова шпінель регенерується повніше, ніж титан-марганцева. Іншою перевагою сорбенту, що містить $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, є більш швидка регенерація: величина $\text{СД}=99\%$ досягається за 15 год, у порівнянні із 40 год для титано-марганцевого матеріалу. Недоліком титанового сорбенту є нижча селективність, спричинена низьким вмістом шпінелі.

Сорбент, який містить шпінель LiMn_2O_4 , виявляє вищу селективність до іонів Li^+ у порівнянні з титановим, незважаючи на менший вміст шпінелі. Цей сорбент теж не втрачає сорбційну здатність протягом десяти циклів сорбції. Проте для регенерації необхідним є дворазове промивання 1 М розчином HNO_3 . Для першого промивання використовували 5 об'ємів кислоти, а для другого – 2 об'єми. Для першого циклу сорбції значення A_1 досягало: Li^+ – 0.032, Na^+ – 0.12, K^+ – 0.005. Відповідні дані наведені у табл. 21.

Таблиця 21 – Сорбція іонів лужних металів та регенерація сорбенту, який містить шпінель LiMn_2O_4

Цикл	Сорбція, A/A_1 , ммоль г^{-1}			Десорбція					
				A , ммоль г^{-1}			Концентрація розчину, ммоль дм^{-3}		
	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+
1	1.00	1.00	1.00	0	0.001	0	1.13	5.34	0.17
2	1.00	1.00	1.03	0.001	0.002	0	2.31	10.92	0.36
3	0.98	1.00	0.98	0	0.001	0	3.54	16.74	0.55
4	1.03	0.98	1.00	0.001	0	0.001	4.82	22.83	0.75
5	1.01	0.99	1.00	0	0.002	0	6.16	29.22	0.96
6	1.04	1.00	0.99	0	0.003	0	7.56	35.94	1.18
7	1.01	0.97	1.03	0.001	0	0.001	9.03	43.03	1.41
8	0.99	0.98	1.01	0.001	0	0.002	10.58	50.52	1.65
9	1.02	1.03	0.98	0	0.001	0	12.21	58.47	1.90
10	0.98	1.02	1.03	0	0.002	0.001	13.94	69.87	2.17

Перевагою сорбенту, що містить шпінель LiMn_2O_4 , є значна селективність щодо іонів Li^+ (хоча і нижча у порівнянні з сорбентом, що містить титан-марганцеву шпінель) і швидка регенерація. Недолік – підвищені витрати азотної кислоти для регенерації, адже для повної десорбції необхідним є дворазове промивання.

Розглянемо тепер промивання сорбенту деіонізованою водою. Як приклад наведено дані для сорбенту, що містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. Рис. 59 ілюструє рН розчину на виході з колонки та концентрацію іонів NO_3^- . Низьке значення рН на початку промивання обумовлено видаленням кислоти з порожнин між зернами та з макропор сорбенту. При промиванні величина рН розчину, що утворювався, закономірно збільшувалася, а вміст нітрат-іонів зменшувався. Знайдено, що сумарна концентрація NO_3^- у перших 5 об'ємах розчину досягала $0.04 \text{ моль дм}^{-3}$. Після пропускання 5 об'ємів води концентрація іонів NO_3^- становила $0.3 \text{ ммоль дм}^{-3}$ або 18 мг дм^{-3} . Це значно нижче ГДК навіть для водопровідної води. Таким чином, перша порція розчину, який утворюється при промиванні, може бути використана для приготування розчину для регенерації.

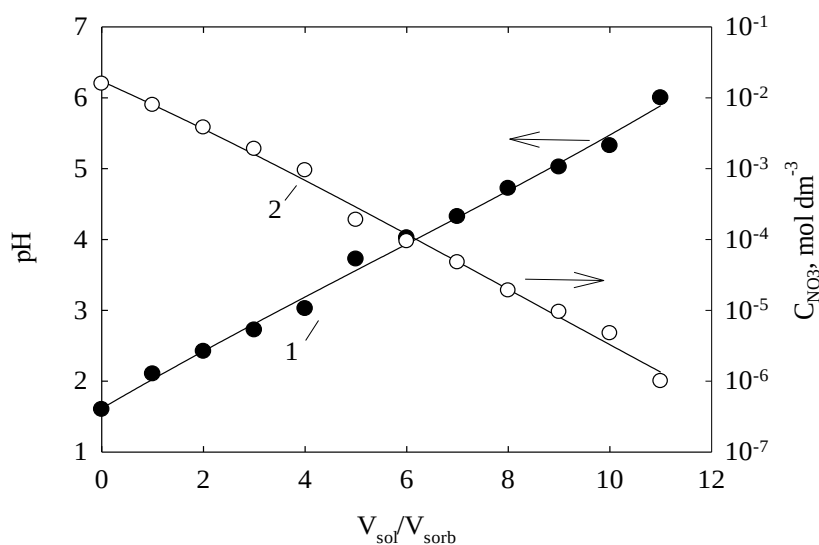


Рисунок 59 – рН розчину на виході з колонки (1) та концентрація у ньому іонів NO_3^- (2) як функція співвідношення об'ємів води та сорбенту.

Підсумовуючи дані цього підрозділу, слід зазначити, що при використанні сорбенту, що містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, вдається сконцентрувати іони Li^+ у 1400 разів, при цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у концентраті становить 0.27 на відміну від морської води, де це співвідношення досягає лише 5.5×10^{-5} . Менше співвідношення концентрацій іонів (0.09) знайдено для сорбенту, що містить титанову шпінель. Проте сорбція на цьому матеріалі та його регенерація відбуваються набагато швидше. У випадку сорбенту, що містить марганцеву шпінель, співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у регенеруючому розчині становить 0.21. Перевага цього сорбенту – висока швидкість сорбції та десорбції, проте матеріал необхідно регенерувати дворазово.

Важливою складовою сорбційного процесу є отримання комерційного продукту з концентрату та утилізація останнього.

5.4. Осадження Li_2CO_3 та утилізація концентрату. Інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до процесу опріснення води

На прикладі сорбенту, що містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, розглянемо тепер переробку концентрату, який утворюється після семи циклів сорбції-регенерації. Традиційно при переробці рідких літійвмісних концентратів літій осаджують у вигляді карбонату. Оскільки при регенерації сорбенту застосовується кислий розчин, рекомендується його попередня нейтралізація із застосуванням газоподібного аміаку для запобігання збільшення об'єму концентрату. Його введення до концентрату іонів підвищить вміст азоту у рідких відходах, які утворюються при переробці. Як свідчать дані табл. 22, нейтралізація не призведе до утворення осаду: вміст мінеральних компонентів у концентраті є нижчим, ніж їх розчинність при 20 °C.

Таблиця 22 – Переробка сольового концентрату після регенерації сорбенту,
що містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$

Характеристики солей		Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
Концентрат солей після семиразової регенерації сорбенту					
Нітрати	молекулярна маса	69	85	101	80
	розчинність, г на 100 г води (20°C)	70	87.6	31.6	212
	вміст солі, М	0.020	0.074	0.019	
	вміст солі, г на 100 г води	0.138	0.629	0.192	
	Нейтралізація аміаком (утворення нітратів лужних металів та амонію)				
	вміст солі, М	0.020	0.074	0.019	0.4
	вміст солі, г на 100 г води	0.138	0.629	0.192	3.2
	Видалення розчинника (концентрування у 40 разів)				
	вміст солі, М	0.8	2.96	0.76	16
	вміст солі, г на 100 г води	5.52	25.16	7.68	128
Карбонати	Осадження насиченим розчином K_2CO_3 (співвідношення об'ємів концентрату солей та осаджувача становить 1:1)				
	молекулярна маса	74	106	138	79
	розчинність, г на 100 г води (100°C)	0.72	44.7	155.8	розкладається
	вміст солі, М	0.4	1.48	4.38	8
	вміст солі, г на 100 г води	2.96	15.69	60.44	63.20

Попередній аналіз довідкових даних та експериментальні дослідження показали, що при концентруванні сольового розчину оптимальним є зменшення

кількості розчинника у 40 разів (на 97.2%): при цьому нітрати не осаджуються, а утворення осадів карбонатів калію, натрію та амонію зведено до мінімуму. У промислових умовах для концентрування розчину доцільно застосовувати геліовипарювання.

Для осадження Li_2CO_3 з нітратного розчину рекомендовано використовувати насичений розчин K_2CO_3 (8 М), адже саме у ньому міститься калій – поживний елемент для сільськогосподарських культур. Використання насиченого розчину необхідно для пригнічення гідролізу карбонатів, який призводить до їх перетворення у гідрокарбонати. Слід зазначити, що на відміну від карбонату, LiHCO_3 є добре розчинним у воді.

Розрахуємо втрати карбонату літію за рахунок його розчинності у воді при 20 °С (добуток його розчинності за цих умов становить 0.002):

$$K_s = [2\text{Li}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}], \quad (45)$$

де квадратні дужки відповідають рівноважним концентраціям. При співвідношенні об'ємів концентрату та осаджувача 1:1, концентрація аніонів CO_3^{2-} становить 4 моль дм^{-3} . Отже, вміст літію у карбонатному розчині – 0.011 моль дм^{-3} , у перерахунку на Li_2CO_3 розчинність становить 0.083 на 100 г води. У порівнянні з кількістю осадженого карбонату втрати при осадженні мають становити $\approx 3\%$. Таким чином, наявність великого надлишку аніонів CO_3^{2-} призводить до значного зменшення розчинності осаду. Для промивання осаду доцільно використовувати гарячу воду, оскільки розчинність карбонатів калію та натрію збільшується зі зростанням температури, а карбонат амонію розкладається вже при 60°C.

Для апробації запропонованого підходу елюат ($\approx 1\text{ дм}^3$) нейтралізували шляхом пропускання NH_3 , випарювали до 25 см^3 та осаджували гарячим насиченим розчином K_2CO_3 , температура якого була близькою до 100 °С. Осад промивали гарячою водою. Отриманий продукт (вихід 90 %) містив 98 % основної речовини, тобто відповідав кваліфікації ч.д.а.

Після відділення осаду маточний розчин випарювали. Отриманий осад містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення К та Na становило 3:1. Цей продукт може бути використаний як мінеральне добриво для кислих ґрунтів.

З економічної точки зору вигідним виглядає інтегрування сорбційного способу вилучення іонів Li^+ до схеми опріснення морської води зворотним осмосом. Ці стадії включають видалення з води великих частинок, що здійснюється на грубому фільтрі, та вилучення органічних домішок активованим вугіллям. У випадку опріснення, вода надалі подається до зворотноосмотичних установок. Проте для сорбційного видалення іонів Li^+ рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, оскільки вони негативним чином впливають на сорбцію. Так, за наявності іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у розчині сорбційна ємність становить $0.026 \text{ ммоль г}^{-1}$, а за їх відсутності – $0.06 \text{ ммоль г}^{-1}$. Для пом'якшення води можна використати нанофільтрацію із застосуванням антискаланту, що не містить фосфор, для запобігання утворення осаду на мембрані.

Отже, після попереднього очищення частина морської води подається до зворотноосмотичної установки для повного опріснення, а частина – до нанофільтраційної (рис. 60). Наступна стадія – сорбційне вилучення іонів Li^+ , яке триває до насичення сорбенту. У цьому випадку повне вилучення літію з води не є важливим, адже вміст цього компоненту у воді не є регламентованим. Для промивання сорбенту після регенерації можна використати воду, знесолену зворотним осмосом (цю ж воду можна використати й для приготування розчину K_2CO_3). При промиванні у колоні утворюється кислий розчин, перші його порції можна використати для приготування розчину HNO_3 , а наступні – додавати до нанофільтраційного пермеату, який можна використовувати для технічних потреб.

Після нейтралізації та геліовипарювання відпрацьованого регенеруючого розчину можна отримати сольовий концентрат, з якого осаджують карбонат літію. Для його промивання рекомендується застосовувати опріснену воду. Випарювання

маточного розчину дозволяє отримати комплексне азотно-калійне мінеральне добриво для кислих ґрунтів.

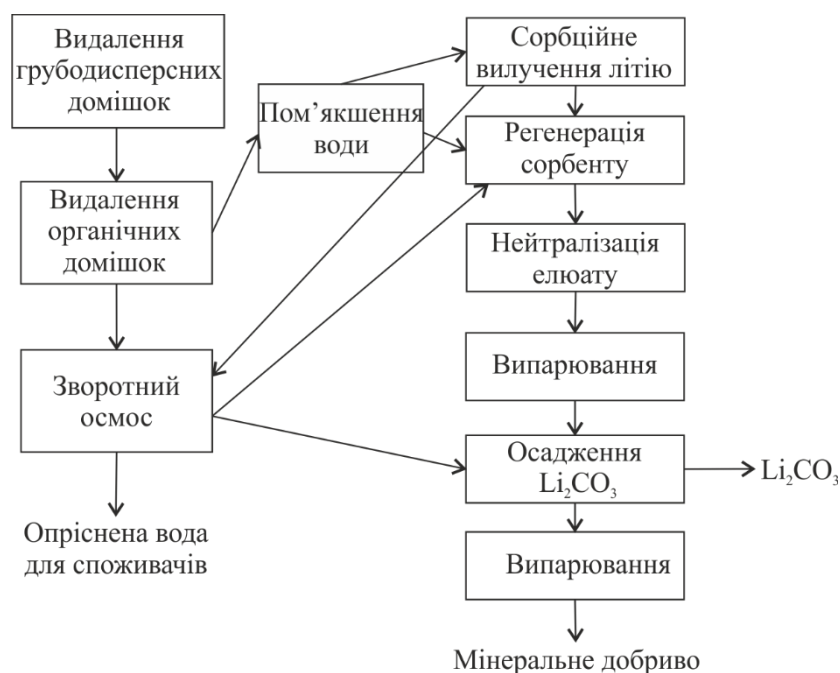


Рисунок 60 – Інтегрування сорбційного вилучення літію до процесу опріснення морської води.

5.5. Інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до електродіалізу

У цьому підрозділі розглянуто інтегрування сорбційного процесу до електродіалізного опріснення морської води. Використовували сорбент, який містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$. Попередньо проводили вольт-амперні вимірювання для отримання результатів саме для мембран, які утворюють камеру знесолення. Використовували трикамерну комірку, міжмембранне відділення якої було заповнено сорбентом або скляними частинками. На типовій вольт-амперній кривій помітними є 2 півхвилі (рис. 61a). Перша півхвиля відноситься до області I дограничного струму, який зумовлений переносом катіонів через КМ та аніонів – через АМ. Перегин кривої обумовлений граничним струмом катіонів, оскільки для них притаманна нижча рухливість як у водних розчинах, так і в іонообмінних матеріалах. Друга півхвиля (область II) відповідає транспорту аніонів через АМ у

режимі дограничного струму. При цьому реалізується також позаграничний струм катіонів та іонів H^+ . Позаграничний струм обумовлено дисоціацією води на поверхні КМ зі сторони відділення знесолення. Перегин кривої в області II відноситься до граничного струму аніонів. І, нарешті, лінійна область III відповідає позаграничному струму катіонів та аніонів.

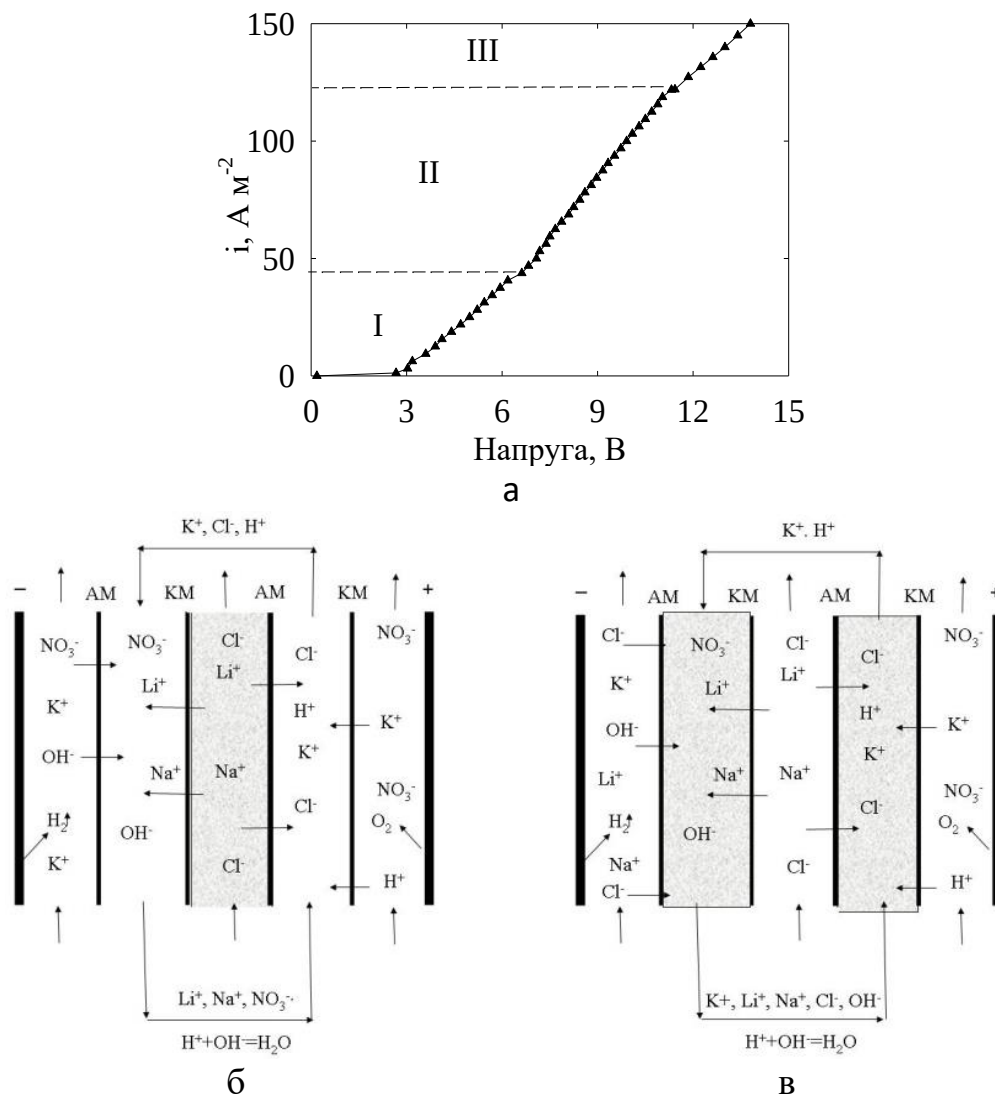


Рисунок 61 – Типова вольт амперна крива для мембранної системи, яка включає одну КМ та одну АМ (а): схеми переносу іонів в мембранній системі, яка складається з двох КМ та двох АМ (б, в): сорбент розташовано у відділенні знесолення (б) та у відділеннях концентрування (в).

У п'ятикамерній комірці схема переносу іонів в режимі дограничного струму виглядає наступним чином (рис. 61б). У катодному відділенні розкладається вода

внаслідок електрохімічної реакції: в результаті відновлюється водень, а розчин насичується іонами OH^- . Ці аніони разом з аніонами NO_3^- мігрують через АМ до відділення концентрування, яке розташовано ближче до катоду. До цього ж відділення переносяться іони Li^+ та Na^+ з камери знесолення. Із останнього відділення також відбувається транспорт іонів Cl^- до відділення концентрування, яке знаходиться ближче до аноду. В анодному відділенні генеруються кисень та іони H^+ . Останні разом з іонами K^+ потрапляють до камери концентрування через катіонообмінну мембрану. Оскільки через відділення концентрування циркулює один й той же розчин, він поступово насичується KNO_3 , а його рН зберігається на рівні 7 (іони H^+ нейтралізуються іонами OH^-).

При розташуванні сорбенту у концентраційних відділеннях, схема подачі розчинів передбачала потрапляння до концентрату іонів Cl^- з катодного відділення та K^+ – з анодного (рис. 61 в). З відділення знесолення до камери концентрування мігрували також іони K^+ (у вихідному розчині співвідношення концентрацій іонів Na^+ та K^+ було таким же, як і в морській воді).

У випадку розташування сорбенту у відділенні знесолення, отримано залежності вмісту іонів Li^+ та Na^+ (n) у католіті від часу електродіалізу при щільності струму (i) 30 А м^{-2} (рис. 62). Оскільки основний внесок до опору як трикамерної, так і п'ятикамерної комірки забезпечується за рахунок відділення знесолення, вказане значення i у першому наближенні відповідає дограничному струму катіонів. Кожне значення n , наведене на графіках є різницею величини n , яка досягається за певний проміжок часу, та початкового значення ($\tau=0$). За умов, коли відділення знесолення було заповнене скляними частинками, було отримано лінійні залежності $n-\tau$. Таким чином, із нахилу прямих можна розрахувати потік іонів (N):

$$N = \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}, \quad (46)$$

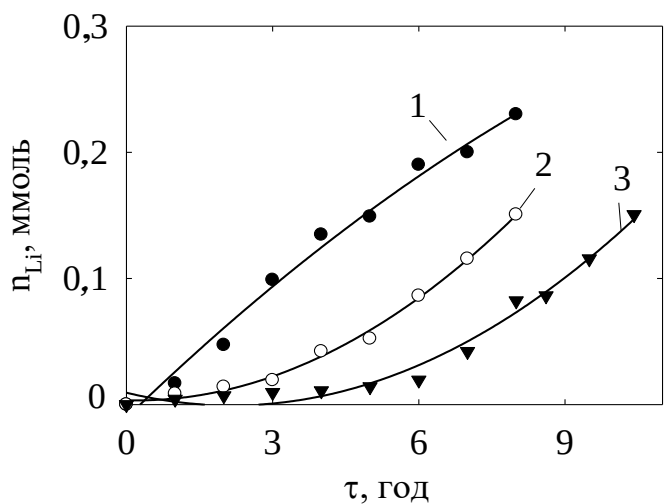
де S – площа мембрани. Вихід за струмом (BC) становить:

$$BC = \frac{zFN}{i} \times 100\%, \quad (47)$$

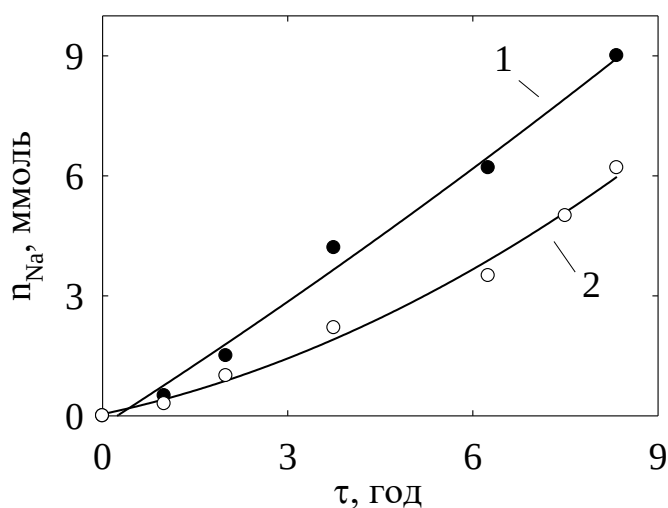
де z – заряд іону, F – стала Фарадея. Потік іонів Na^+ через катіонообмінну мембрану становить $3,01 \times 10^{-4}$ моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, а Li^+ – $8,06 \times 10^{-6}$ моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$. Співвідношення потоків цих іонів становить 373, а вихідних концентрацій – 133. Отже, мембрана пропускає переважно іони Na^+ . Вихід за струмом іонів Li^+ становить 2,6 %, а Na^+ – 96 %.

У випадку, коли мембранна система включала сорбент, на кривих $n-\tau$ помітні області повільного та швидкого зростання вмісту іонів у концентраті. Область повільного зростання величини n відповідає насиченню сорбенту. Ділянка швидкого зростання є паралельною прямій, отриманій при застосуванні інертного скла. Це означає що функція сорбенту зводиться до турбулізації потоку рідини, а перенос іонів відбувається переважно через розчин. Дійсно, іони Li^+ та Na^+ у сорбенті є малорухомими: порядок величин коефіцієнту дифузії сорбованих іонів становить лише 10^{-13} - 10^{-12} $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$. Потік іонів через такі матеріали є набагато меншим, ніж через розчин, отже у мембранній системі вони не виконують функцію середовища, де відбувається основний перенос іонів Li^+ та Na^+ .

При заповненні іонітом відділення концентрування, для досягнення постійного потоку іонів Li^+ (стаціонарного стану) необхідний більший проміжок часу, ніж у випадку розташування іоніту у відділенні знесолення. Це пов'язано з більшою кількістю сорбенту у мембранній системі. Аналогічну залежність для іонів Na^+ отримати не вдалося, зважаючи на їх високий початковий вміст у концентраті.



а



б

Рисунок 62 – Вміст іонів Li^+ (а) та Na^+ (б) у концентраті як функція часу. Відділення знесолення було заповнене склом (1, 3) або сорбентом (2), а відділення концентрування залишалося порожнім (1, 2) або було заповнено сорбентом (3).

Із підвищенням напруги з 3 до 5 В спостерігається незначне підвищення електричного опору мембранної системи, що свідчить про наближення струму, який відповідає переносу катіонів, до граничної величини (рис. 63а). Зростання опору обумовлено виснаженням гідродинамічно нерухомого шару розчину біля поверхні катіонообмінної мембрани зі сторони відділення знесолення (концентраційною поляризацією). У подальшому приповерхневий шар розчину

руйнується, внаслідок чого опір зменшується – перенос катіонів та аніонів відбувається в режимі позаграничного струму.

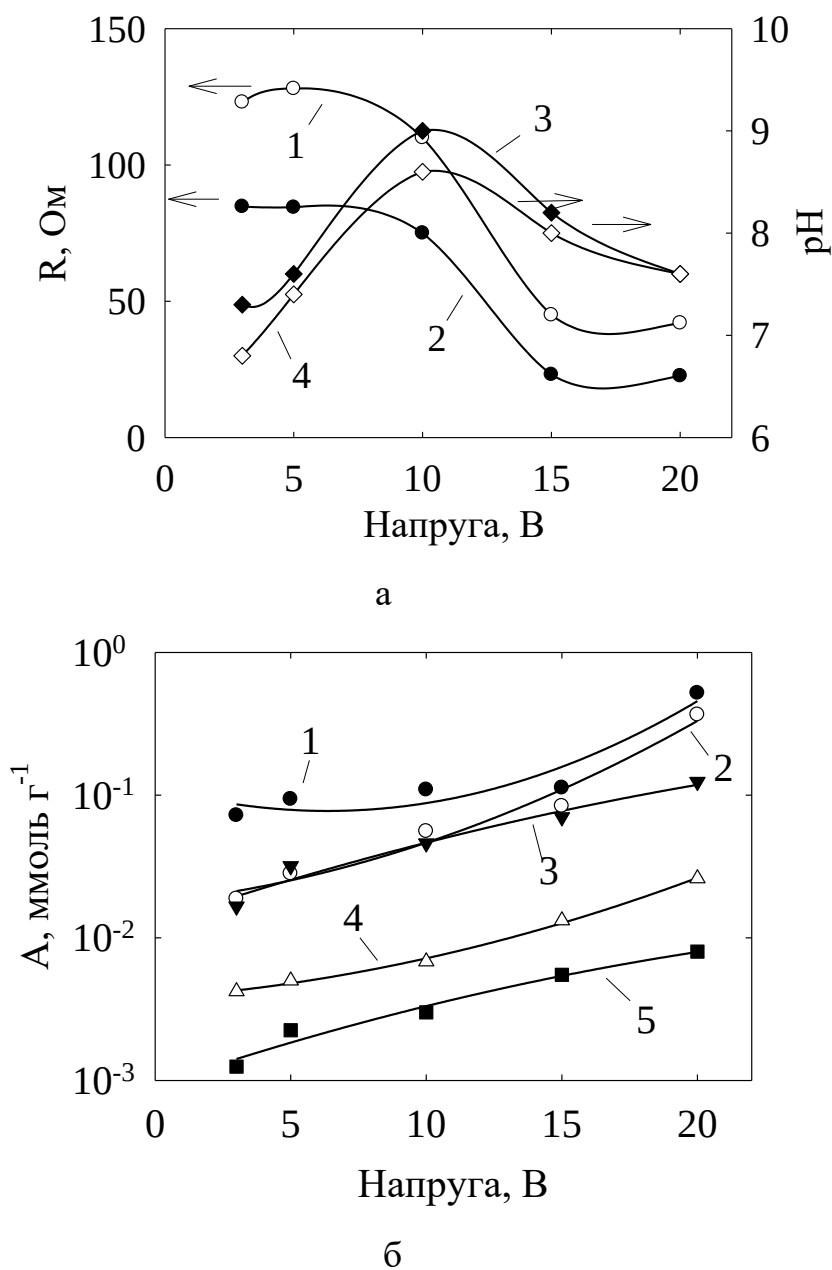


Рисунок 63 – Залежності опору мембранної системи (а1 - сорбент у відділенні знесолення, а2 - сорбент у відділенні концентрування), рН розчину на виході з відділення знесолення (а3 - сорбент у відділенні знесолення, а4 - сорбент у відділенні концентрування), ємності сорбенту за іонами Li^+ (б1, б3), Na^+ (б2, б4) та K^+ (б5).

Зростання рН розчину на виході з відділення знесолення в інтервалі 3-10 В обумовлено надлишком катіонів у розчині, оскільки граничний струм аніонів є вищим. Електронеутральність розчину забезпечується за рахунок іонів OH^- , які генеруються на поверхні катіонообмінної мембрани внаслідок дисоціації води. Зниження рН при 15 та 20 В обумовлено інтенсифікацією переносу аніонів через аніонообмінну мембрану в режимі позаграничного струму i , відповідно, утворенням іонів H^+ біля поверхні аніонообмінної мембрани.

Після закінчення електродіалізу визначали вміст іонів у сорбенті та розраховували його ємність. У всіх випадках спостерігається підвищення ємності з напругою (рис. 63б). Це, безумовно, пов'язано з дисоціацією води на поверхні гранул сорбенту [7, 13]. На відміну від іонів Li^+ та Na^+ , більш рухомі іони водню приймають участь в іонному транспорті у фазі іоніту, а іони OH^- залишаються у приповерховому шарі розчину біля гранул. Це, безумовно, є додатковим фактором, який сприяє підлученню розчину. В результаті рівновага сорбції зсувається у бік утворення заміщених форм сорбенту. В усіх випадках сорбенти демонструють найбільшу ємність за іонами Li^+ , незважаючи на те, що у розчині домінують іони Na^+ . Знайдено, що найменша ємність досягається для іонів K^+ .

Таким чином, в умовах електромембранного розділення сорбційна ємність матеріалів на основі титан-марганцевих оксидів підвищується. При обробці сорбенту 1 М розчином HNO_3 (співвідношення мас сорбенту та рідини становило 1:5) з подальшою нейтралізацією елюату розчином Na_2CO_3 отримано осад Li_2CO_3 .

Незважаючи на менше співвідношення концентрацій Na^+ та Li^+ ($C_{\text{Na}}/C_{\text{Li}}$) у модельному розчині, ніж у морській воді, при її електродіалізі варто очікувати на значний вміст Li^+ у сорбенті (див. розділ 4).

5.6 Висновки до розділу 5

– Досліджено закономірності регенерації сорбентів, що містять літій-титанову та літій-титан-марганцеву шпінель. Встановлено, що повна десорбція іонів Li^+ досягається при регенерації розчинами кислот. Сірчана та соляна кислоти

руйнують сорбенти, проте вони є стійкими у середовищі 1 М HNO_3 . Ступінь десорбції, обумовленої лужним розчином, досягає лише 40%.

– Вивчено вплив типу сорбентів, їх дозування та концентрації кислоти на перебіг регенерації. Кінетичні криві десорбції моделюються рівнянням псевдопершого порядку, розраховано константи швидкості реакції та час, необхідний для досягнення повної десорбції. Встановлено, що найбільша швидкість десорбції досягається для сорбентів з найменшою кількістю шпінелі (23.6 % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та 13 % LiMn_2O_4). Час, необхідний для повної регенерації становить 15 та 17 год відповідно. У випадку сорбенту, що містить шпінель із підвищеним вмістом мангану (40.9 % $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) повна десорбція відбувається протягом 40-41 год при дозуванні сорбенту 10-200 г дм^{-3} та концентрації кислоти 1-3 М. Збільшення дозування та зменшення концентрації кислоти призводять до гальмування десорбції.

– Встановлена можливість циклічної сорбції-регенерації сорбентів без оновлення регенеруючого розчину. Для сорбенту, що містить шпінель $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, повна десорбція здійснюється протягом 7 циклів, для інших зразків – протягом 10 циклів. При контакті з кислотою не відбувається фрагментація гранул і не змінюється їх морфологія.

– Запропоновано спосіб переробки елюату, який включає його нейтралізацію аміаком, випарювання та осадження карбонату літію розчином K_2CO_3 . Після відділення осаду Li_2CO_3 та випарювання маточного розчину отримували осад, який містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення К та Na становило 3:1. Цей продукт може бути використаний як мінеральне добриво для кислих ґрунтів.

– Запропоновано інтегрування сорбційного процесу до технологічної схеми зворотноосмотичного опріснення морської води або шахтних вод. При цьому, окрім власне прісної води, можна отримати додаткові комерційні продукти: карбонат літію та мінеральне добриво.

– Розроблено спосіб інтегрування сорбційного процесу до електродіалізного опріснення морської води. Сорбент рекомендується розміщувати у відділеннях концентрування. При цьому сорбційна ємність за іонами Li^+ та Na^+ досягає $0.12 \text{ ммоль г}^{-1}$ та $0.026 \text{ ммоль г}^{-1}$.

ВИСНОВКИ

Роботу присвячено актуальній науковій задачі – дослідженню сорбційних явищ при вилученні іонів літію з водних розчинів за допомогою сорбційних матеріалів. Показано, що композитні матеріали на основі гідратованих оксидів титану та мангану дозволяють селективно вилучати Li^+ з розчинів із значним сольовим фоном (зокрема, з високим вмістом катіонів натрію, кальцію та магнію). Досліджено кінетичні параметри сорбції і десорбції на отриманих сорбентах. Запропоновано можливість застосування синтезованих матеріалів для вилучення літію у процесах опріснення води.

1. Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів, основою якого є окисно-відновна взаємодія між TiCl_4 та KMnO_4 . Застосовано підхід, який дозволяє отримувати нанокompозити TiO_2 з попередньо сформованою шпінеллю LiMn_2O_4 . Визначено склад нанокompозитів (13 % шпінелі), який дозволяє отримувати сорбент з оптимальним поєднанням функціональних властивостей: крупнодисперсністю та значною сорбційною ємністю за іонами Li^+ (1.8 ммоль г^{-1}) у нейтральному середовищі. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти.

2. Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів. Метод передбачає взаємодію луку з оксидами при підвищеній температурі. Визначено фазовий склад утворених композиційних сорбентів та розмір первісних нанокристалітів (9-34 нм). Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. В залежності від складу, вміст шпінелі варіюється від 22 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) до 40.9 ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання

сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при рН 7-8. Функцію зв'язуючого виконує анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Завдяки зв'язуючому сорбенти можуть бути отримані у вигляді великих механічно міцних гранул (до 1-1.5 мм).

3. Показано, що сорбція іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах відбувається за рахунок інтеркаляції до фази шпінелі та адсорбції на нанокристалітах TiO_2 та шпінелі, а вилучення з розчинів іонів Na^+ тільки за рахунок адсорбції. Адсорбція іонів на поверхні наночастинок відбувається за іонообмінним механізмом і включає утворення недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. Протиіон у такій парі вже не може обмінюватися на інший іон, а залежність електропровідності сорбентів від концентрації протиіонів у твердій фазі є нелінійною. Утворення пар фіксований іон-протиіон є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та спричиняє енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна.

4. При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li -вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25.

5. Встановлено, що швидкість сорбції іонів Li^+ на шпінельвмісних сорбентах та швидкість регенерації останніх описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку. У цьому випадку хімічна взаємодія полягає в утворенні та руйнуванні недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. В залежності від вмісту шпінелі в сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-40 год. Показано, що застосування 1 М розчину HNO_3 для регенерації не призводить до вимивання шпінелі із сорбентів, при цьому досягається повна десорбція іонів.

Встановлено, що сорбцію-регенерацію можна здійснювати багаторазово, а регенеруючий розчин використовувати протягом 7-10 циклів для досягнення максимально можливої концентрації іонів Li^+ .

6. Розроблено метод переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів. Метод включає нейтралізацію елюату аміаком, випарювання, виділення карбонату літію та суміші солей нітратів і карбонатів K^+ та Na^+ . Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво для кислих ґрунтів. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотноосмотичного опріснення морської води або шахтних вод. Іншим шляхом є поєднання сорбції та електродіалізу. На відміну від відомих електродеіонізаційних процесів, запропоновано розташування сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату. При цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті досягає 4-14, для морської води це співвідношення становить 5.5×10^{-5} .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE / S. Zhang, Y. Ding, B. Liu, C. Chang // Waste Management. – 2017. – V. 65. – P. 113-127.
2. On the practical limits to substitution / Ayres R.U. // Ecol. Econ. – 2007. – V. 61 (1). – P. 115.
3. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies / E. Alonso, A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, R. E. Kirchain / Environ. Sci. Technol. – 2012. – V. 46 (6). – P. 3406–3414.
4. Peak minerals in Australia: a review of changing impacts and benefits / Giurco D., Prior T., Mudd G., Mason L. and Behrisch J. // Prepared for CSIRO Minerals Down Under Flagship, by the Institute for Sustainable Futures (University of Technology, Sydney) and Department of Civil Engineering (Monash University). - 2010.
5. Lithium-Ion Battery Materials for Electric Vehicles and their Global Value Chains / S. Scott, R. Ireland // Office of Industries. – 2020. – Working Paper ID-068.
6. Making Resource-Efficient Batteries for Electric Vehicles / A. Nitish // Journal of Resources, Energy and Development. – 2017. – V. 14 (2). – P. 83-94.
7. Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts / E. González-Roubaud, D. Pérez-Osorio, C. Prieto // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 80. – P. 133-148.
8. Charging ahead? The bid for better batteries [electric vehicles] / H. Cave // Engineering & Technology. – 2017. – V. 12 (2). – P. 58 – 61
9. Lithium market research – global supply, future demand and price development / Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., Bertau, M. // Energy Storage Materials. – 2017. – V. 6. – P. 171–179.
10. Recovery and recycling of lithium: A review / B. Swain // Separation and Purification Technology. – 2017. – V. 172. – P. 388–403.

11. Spodumene: The Lithium Market, Resources and Processes / C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, G. Soucy, N. Laroche, J.-F. Magnan // *Minerals*. – 2019. – V. 9 (6). – P. 334.
12. Lithium ion battery raw material supply & demand 2016–2025 / C. Pillot // *Proceedings of the Advanced Automotive Battery Conference*. – 2017.
13. Recovery and recycling of lithium: A review / Basudev S. // *Sep. and Purif. Techn.* – 2017. – V. 172. – P. 388.
14. Roskill Reports on Metals and Minerals. 11th Revised edition // Roskill Information Services Ltd. – 2009.
15. Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review / L. Kavanagh, J. Keohane, G. Cabellos, A. Lloyd, J. Cleary // *Resources*. – 2018. – V. 7 (3). – P. 57.
16. Lithium – Metal of the Future / Mahi P., Smeets A.A.J., Fray D.J., Charles J.A. // *JOM*. – 1986. – V. 38. – P. 20.
17. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing / V. Flexer, C. F. Baspineiro, C. I. Galli // *Science of The Total Environment*. – 2018. – V. 639. – P. 1188-1204.
18. Modern State of the World Lithium Market / Naumov A. V., Naumova M. A. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2010. – V. 51 (4). – P. 324.
19. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries / F. Meng, J. McNeice, S. S. Zadeh, A. Ghahreman // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2019. – P. 1-19.
20. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review / B. Tadesse, F. Makuei, B. Albijanic, L. Dyer // *Minerals Engineering*. – 2019. – V. 131. – P. 170-184.
21. Lithium supply – adequate to meet demand from automotive batteries? / Chegwiddden J., Baylis R. // *Intern. Minor. Metals Conf.* – 2009.
22. Preliminary design and analysis of a process for the extraction of lithium from seawater / Steinberg, M; Dang, V. D. // *Conference: Symposium on United States lithium resources and requirements by the year 2000*. – 1976.

- 23.Recovery of lithium from Dead Sea brines / Pelly I. // Journal of Applied Chemistry and Biotechnology. – 1978. – V. 28. – P. 469.
- 24.Lithium Recovery from Brines Including Seawater, Salt Lake Brine, Underground Water and Geothermal Water / S. Murodjon, X. Yu, M. Li, J. Duo, T. Deng // IntechOpen. – 2020. – DOI: 10.5772/intechopen.90371.
- 25.Macroporous Hydrogen Manganese Oxide/ Al_2O_3 for Effective Lithium Recovery from Seawater: Effects of the Macropores vs Mesopores / H. Hong, I. Park, T. Ryu, B. Kim, K. Chung // Ind. Eng. Chem. Res. – 2019. – V. 58 (19). – P. 8342–8348.
- 26.Modelling of column lithium adsorption from pH-buffered brine using surface Li^+/H^+ ion exchange reaction / K. Ooi, Y. Makita, A. Sonoda, R. Chitrakar, Y. Tasaki-Handa, T. Nakazato // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 288 (15). – P. 137-145.
- 27.A. Clearfield. Inorganic Ion Exchange Materials / A. Clearfield. – CRC Press, 2018. – 295 p.
- 28.M. Qureshi. Inorganic Ion Exchangers in Chemical Analysis / M. Qureshi, K. G. Varshney. – CRC Press, 1991. – 296 p.
- 29.Inorganic ion exchangers, past, present, and future / A. Clearfield // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2000. – V. 18 (4). – P. 655-678.
- 30.The Classification, Characterization, and Application of Ion Exchange Resins: A General Survey / S. Sharma, A. Yadav, W. Ahmad // International Conference on New Horizons in Green Chemistry & Technology (ICGCT). – 2018.
- 31.Developments in Synthesis, Characterization and Applications of Composite Ion-Exchange Materials: A Review / Kaushal S., Mittal S. K., Singh P. // Orient J Chem. – 2017. – V. 33(4). – P. 1726-1735.
- 32.A. K. SenGupta. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances. Volume 20 / A. K. SenGupta. – CRC Press, 2016. – 366 p.
- 33.Porous Al-doped ZnO rods with selective adsorption properties / B. Chouchene, T. B. Chaabane, K. Mozet, E. Girot, S. Corbel, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider // Applied Surface Science. – 2017. – V. 409. – P. 102-110.

- 34.NO adsorption and dissociation on palladium clusters: The importance of charged state and metal doping / Y. Gao, L. M. Zhang, C. C. Kong, Z. M. Yang, Y. M. Chen // Chemical Physics Letters. – 2016. – V. 658. – P. 7-11.
- 35.Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ion-sieve for lithium ion selective adsorption / L. Chen, X. Xu, J. Song, X. Zhu, Z. Qi // Separation Science and Technology. – 2016. – V. 51 (5). – P. 874-882.
- 36.Role of surface water molecules in stabilizing trapped hole centers in titanium dioxide (anatase) as monitored by electron paramagnetic resonance / E. G. Panarelli, S. Livraghi, S. Maurelli, V. Polliotto, M. Chiesa, E. Giamello // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – V. 322–323. – P. 27-34.
- 37.In situ precipitation of hydrous titanium dioxide for dispersive micro solid-phase extraction of nucleosides and their separation / Y. Xu, Y. Yang, A. Xue, H. Chen, S. Li // New Journal of Chemistry. – 2018. – V. 42(7). – P. 4909-4914.
- 38.Nanoconfined hydrous titanium oxides with excellent acid stability for selective and efficient removal of As(V) from acidic wastewater / Y. Du, S. Qiu, X. Zhang, G. Nie // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 400 (15). – P. 125907
- 39.The chemistry of adsorbed Cu(II) and Mn(II) in aqueous titanium dioxide suspensions / Bleam W. F., McBride M. B. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1986. – V. 110 (2). – P. 335–346.
- 40.Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons / Q.-H. Zhang, S.-P. Li, S.-Y. Sun, X.-S. Yin, J.-G. Yu // Chemical Engineering Science. – 2010. – V. 65 (1). – P. 165-168.
- 41.Selective sorption of divalent cations using a high capacity sorbent / A. J. Dua, D. D. Suna, J. O. Leckie // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – V. 187 (1–3). – P. 96-100.
- 42.Ion-exchange selectivities of amorphous and anatase-types hydrous titanium dioxides and the possible separation of bivalent transition metal ions / Abe M., Tsuji M., Qureshi S.P. et al. // Chromatographia. – 1980. – V.13. – P. 626–632.

43. Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications / Bagheri S., Hir Z., Yousefi A., Hamid S. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 218. – P. 206.
44. The surface science of titanium dioxide / Diebold U. // *Surface Science Reports*. – 2003. – V. 48 (5-8). – P. 53–229.
45. Hydrous TiO₂ materials and their application for sorption of inorganic ions / Tsydenov D., Shutilov A., Zenkovets G., Vorontsov A. // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 251. – P. 131.
46. The Surface of Titanium Dioxide / G.D.Parfitt // *Progress in Surface and Membrane Science*. – 1976. – V. 11. – P. 181-226.
47. The adsorption of the alkaline earth cations on titanium dioxide / M. A. Malati, A. E. Smith // *Powder Technology*. – 1979. – V. 22 (2). – P. 279-282.
48. Adsorption of Sr(II) cations onto phosphated mesoporous titanium dioxide: Mechanism, isotherm and kinetics studies / I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, M. Naushad, I. Mykytyn // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – V. 7 (6). – P. 103430.
49. Study of ²²³Ra uptake mechanism on hydroxyapatite and titanium dioxide nanoparticles as a function of pH / P. Suchánková, E. Kukleva, K. Štamberg, P. Nykl, M. Vlk, J. Kozempel // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – P. 3659-3666.
50. The effect of heat treatment on phase transformation and morphology of nanocrystalline titanium dioxide / Myint Y., Moe T., Linn W., Chang A., Win P. // *International Journal Of Scientific & Technology Research*. – 2017. – V. 6 (6). – P. 293.
51. Surface Physicochemical and Structural Analysis of Functionalized Titanium Dioxide Films / L. D. Trino, E. S. Bronze-Uhle, A. George, M. T. Mathew, P. N. Lisboa-Filho // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – V. 546. – P. 168-178.

52. Engineering the Surface/Interface Structures of Titanium Dioxide Micro and Nano Architectures towards Environmental and Electrochemical Applications / Wang X., Zhao Y., Mølhave K., Sun H. // *Nanomaterials*. – 2017. – V. 7. – P. 382.
53. Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium ion sieves / Wang S., Chen X., Zhang Y., Zhang Y., Zheng S. // *Particuology*. – 2018. – V. 41. – P. 40-47.
54. Lithium adsorption performance of a three-dimensional porous H_2TiO_3 -type lithium ion-sieve in strong alkaline Bayer liquor / X. Xu, Y. Zhou, M. Fan, Z. Lv, Y. Tang, Y. Sun, Y. Chen, P. Wan // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 18883-18891.
55. Lithium recovery with LiTi_2O_4 ion-sieves // C.-W. Chen, P.-A. Chen, C.-J. Wei, H.-L. Huang, C.-J. Jou, Y.-L. Weie, H. P. Wang // *Marine Pollution Bulletin*. – 2017. – V. 124 (2). – P. 1106-1110.
56. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method / A. Kutuzova, T. Dontsova // *IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*. – 2017. – P. 01NNPT02-1-01NNPT02-5.
57. Sol-Gel Titanium Dioxide Nanoparticles: Preparation and Structural Characterization / Oon L. K., Azizan A., Usman A. R., Nur H. H. // *Journal of Nanotechnology*. – 2016. – V. 2016. – P. 1-7.
58. Heating rate dependence of anatase to rutile transformation / Galizia P., Maizza G., Galassi C. // *Processing and Application of Ceramics*. – 2016. – V. 10 (4). – P. 235-241.
59. Titanium Dioxide Microscale and Macroscale Structures: A Mini-Review / V. Khac, H. Bui, V. V. Tran, J.-Y. Moon, D. Park, Y.-C. Lee // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10(6). – P. 1190.
60. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals / Cargnello M., Gordon T., Murray C. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114 (19). – P. 9319.
61. Amphlett C. B. Inorganic ion exchangers / Amphlett C. B. – Amsterdam: Elsevier Pub. Co, 1964. – P. 141.

62. A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces / Fahmi A., Minot C. // *Surface Science*. – 1994. – V. 304(3). – P. 343–359.
63. Titanium dioxide modified with various amines used as sorbents of carbon dioxide / J. Kapica-Kozar, E. Piróg, E. Kusiak-Nejman, R. J. Wrobel, A. Gęsikiewicz-Puchalska, A. W. Morawski, U. Narkiewicz, B. Michalkiewicz // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 1549-1557.
64. Fe and Co modified vanadium–titanium steel slag as sorbents for elemental mercury adsorption. Y. Shi, S. Deng, H. Wang, J. Huang, Y. Li, F. Zhang, X. Shu // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 15999-16009.
65. Noble surface molecularly imprinted polymer modified titanium dioxide toward solanesol adsorption selectivity study / C. Duan, Z. Chen, X. Liu, K. Li // *Journal of Materials Research*. – 2019. – V. 34 (19). – P. 3271-3287.
66. Adsorption of tylosin and sulfamethazine by carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles: pH-dependent mechanisms / T. Xia, N. Yan, S. Li, Y. Lin, T. Su // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – V. 581. – P. 123851.
67. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide nanotubes at different pH conditions / P. V. Viet, H. N. Tran. // *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – V. 10. – P. 045011.
68. Titanium dioxide solid phase for inorganic species adsorption and determination: the case of arsenic / R. Vera¹, C. Fontàs, E. Anticó // *Environ Sci Pollut Res.* – 2017. – V. 24. – P. 10939–10948.
69. Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using HxTiO₃ ion sieve / S. Wang, P. Li, X. Zhang, S. Zheng, Y. Zhang // *Hydrometallurgy*. – 2017. – V. 174. – P. 21-28.
70. Investigating adsorption mechanism and surface complex formation modeling for aqueous sulfadiazine bonding on Fe/Mn binary oxides / Yu J., Wang H., Ji Q. // *Environ Sci Pollut Res.* – 2019. – V. 26. – P. 23162–23172.

71. Study on adsorption properties and mechanism of thallium onto titanium-iron magnetic adsorbent // J. Tang, W. Wu, L. Yu, X. Fan, G. Liu, Y. Yu // *Science of The Total Environment*. – 2019. – V. 694. – P. 133625.
72. Adsorption of phenol onto aluminium oxide and zinc oxide: A comparative study with titanium dioxide / Safwat M. Safwat, M. Medhat, H Abdel-Halim // *Separation Science and Technology*. – 2019. – V. 54 (17). – P. 2840-2852.
73. Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent / K. A. Gebru, C. Das // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – V. 16. – P. 1-13.
74. The role of electrolyte anions in divalent metal adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions / Criscenti L., Sverjensky D. // *Am. J. Sci.* – 1999. – V. 299. – P. 828.
75. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes / T. Wang, W. Liu, L. Xiong, N. Xua, J. Nib // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 215–216. – P. 366-374.
76. Influence of ionic strength, electrolyte type, and NOM on As(V) adsorption onto TiO₂ / Guo J. Liu, Xiang R. Zhang, L. Mcwilliams, J. W. Talley, C. R. Neal // *Journal of Environmental Science and Health, Part A* – 2008. – V. 43 (4). – P. 430-436.
77. Synthesis and sorption properties of hydrated titanium dioxide intercalated with alkali metal ions / Fefelova A. // Thesis at conference “Student Scientific Forum”. – 2014.
78. A manganese hydride molecular sieve for practical hydrogen storage under ambient conditions / L. Morris, J. J. Hales, M. L. Trudeau, P. Georgie, J. P. Embs, J. Eckert, N. Kaltsoyannis, D. M. Antonelli // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 1580-1591.
79. Controllable Hydrothermal Synthesis of Spinel LiMn₂O₄ and its Electrochemical Properties / X. D. Luo, W. Zeng, M. Yuan, B. Huang, Y.W. Li, J.W. Yang, S.H. Xiao // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13. – P. 7748 – 7764.
80. Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase / Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7 (1). – P. 148–153.

81. Ion exchange in birnessite // Al-Attar L., Dyer A. // Land Contamination & Reclamation. – 2007. – V. 15 (4). – P. 427-436.
82. Effect of preparative conditions on the surface characteristics of mixed zirconium and titanium oxides / Ramadan A.R., Yacoub N., Bahgat S. et al. // Adsorption. – 2007. – V. 13. – P. 291.
83. Low temperature synthesis and characterization of porous anatase TiO₂ nanoparticles / Uekawa, N., Kajiwaru, J., Kakegawa, K., Sasaki, Y. // Journal of colloid and interface science. – 2002. – V. 250(2). – P. 285-290.
84. The synthesis of a porous-type of TiO₂ with rutile structure / Yamashita, Y., Ishiguro, K., Nakai, D., Fuji, M. // Advanced Powder Technology. – 2018. – V. 29(10). – P. 2521-2526.
85. Adsorption of Uranium from Nitric Acid Solutions Using Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers / Komatsu Y., Fujiki Y., Sasaki T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1986. – V. 59. – P. 49.
86. Effect of heat treatment of hydrous metal oxides on their cation -exchange selectivity / Yamazaki H., Kaneda M., Inoue Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1990. – V. 63 (11). – P. 3216.
87. Ion-exchange and Adsorption Properties of Titania Gels Prepared from Titanous Chloride and Hydrogen Peroxide / Yacoub N., Ramadan A., Ragai J. // Adsorption Science & Technology. – 2005. – V. 23 (3). – P. 215.
88. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater / M. A. Islam, D. W. Morton, B. B. Johnson, B. Mainali, M. J. Angove // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – V. 26. – P. 264-280.
89. Manganese oxide porous crystals / Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – P. 319-333.
90. Porous lithium ion sieves nanofibers: General synthesis strategy and highly selective recovery of lithium from brine water / S. Wei, Y. Wei, T. Chen, C. Liu, Y. Tang // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 379. – P. 122407.

91. Continuous lithium mining from aqueous resources by an adsorbent filter with a 3D polymeric nanofiber network infused with ion sieves / W.-J. Chung, R. E. C. Torrejos, M. J. Park, E. L. Vivas et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 309. – P. 49-62.
92. Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application / Shi X., Zhou D., Zhang Z., Yu L. // *Hydrometallurgy*. – 2011. – V. 110. – P. 99-106.
93. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent / Ma L., Chen B., Chen Y., Shi X. // *Microporous and mesoporous materials*. – 2011. – V. 142. – P. 147-153.
94. A Stable Layered Oxide Cathode Material for High-Performance Sodium-Ion Battery // Y. Xiao, Y.-F. Zhu, H.-R. Yao, P.-F. Wang et al. // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – V. 9 (19). – P. 1803978.
95. Redox Cycling Driven Transformation of Layered Manganese Oxides to Tunnel Structures // H. Jung, M. Tallefert, J. Sun, Q. Wang, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142 (5). – P. 2506–2513.
96. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides / Tumer S., Buseck P. // *Science*. – 1981. – V. 212. – P. 1024.
97. The crystal structure of a new manganese dioxide ($\text{Rb}_{0.27}\text{MnO}_2$) with a giant tunnel / Tamada O., Yamamoto N. // *Mineralogical Journal*. – 1986. – V. 13. – P. 130.
98. Enhanced removal of high Mn (II) and minor heavy metals from acid mine drainage using tunnelled manganese oxides / Outram J. G., Couperthwaite S. J., Millar G. J. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – V. 6(2). – P. 3249-3261.
99. Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications / Thackeray M., Kock A., Rossouw M., Liles D. et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 363.
100. Tuning manganese (III) species in manganese oxide octahedral molecular sieve by interaction with carbon nanofibers for enhanced pollutant degradation in the presence of peroxymonosulfate / M. Wang, Y. Wei, Q. Zou, W. Zhang, A. Xu, X. Li // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 536. – P. 271-280.

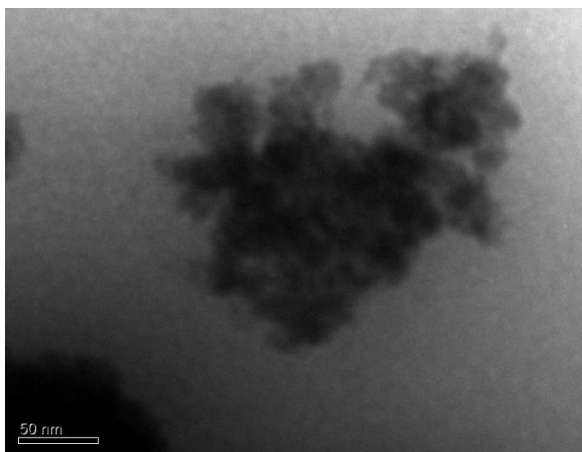
101. The synthesis of 1×1 magnesium octahedral molecular sieve with controllable size and shape for aqueous magnesium ion battery cathode material / H. Zhang, K. Ye, R. Cang, K. Zhu, J. Yan, K. Cheng, G. Wang, D. Cao // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – V. 807. – P. 37-44.
102. Manganese-rich MnSAPO-34 molecular sieves as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: one-pot synthesis, catalytic performance, and characterization / C. Yu, F. Chen, L. Dong et al. // *Environ Sci Pollut Res*. – 2017. – V. 24. – P. 7499–7510.
103. Single-Step Synthesis of Magnesium-Doped Lithium Manganese Oxide Nanosorbent and Their Polymer Composite Beads for Selective Heavy Metal Removal // H. Saravaia H. Gupta, P. Popat, P. Sodha, V. Kulshrestha // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – V. 10 (50). – P. 44059–44070.
104. A facile synthesis of hexagonal spinel λ -MnO₂ ion-sieves for highly selective Li⁺ adsorption / Yang, F., Chen, S., Shi, C., Xue, F., Zhang, X., Ju, S., Xing, W. // *Processes*. – 2018. – V. 6(5). – P. 59.
105. Octahedral magnesium manganese oxide molecular sieves as the cathode material of aqueous rechargeable magnesium-ion battery / Zhang, H., Ye, K., Shao, S., Wang, X., Cheng, K., Xiao, X., Cao, D. // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 229. – P. 371-379.
106. Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous MnO₂ and its catalytic performance in formaldehyde oxidation / B. Bai, Q. Qiao, J. Li, J. Hao // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 37 (1). – P. 27-31.
107. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve - A review / D. Weng, H. Duan, Y. Hou, J. Huo, L. Chen, F. Zhang, J. Wang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. - <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>.
108. A manganese hydride molecular sieve for practical hydrogen storage under ambient conditions / L. Morris, J. J. Hales, M. L. Trudeau, P. Georgiev, J. P. Embs, J. Eckert, N. Kaltsoyannis, D. M. Antonelli // *Energy Environ. Sci*. – 2019. – V. 12. – P. 580-1591.

109. Cathode Materials for Lithium Rocking Chair Batteries / Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M. // Solid State Ionics. – 1996. – V. 84. – P. 1.
110. Ion-Exchange Properties of Ion-Sieve-Type Manganese Oxides Prepared by Using Different Kinds of Introducing Ions / Ooi K., Miyai Y., Katoh S. // Sep. Sci. Technol. – 1987. – V. 22. – P. 1779.
111. The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 intercalation compounds / Barboux P., Tarascon J., Shokoohi F. // J. Solid Stat Chem. – 1991. – V. 94. – P. 185.
112. Thermal stability and structural changes of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ under oxygen and nitrogen atmosphere / Takada T., Hayakawa H., Kumagai T., Akiba E. // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 121. – P. 79.
113. Birnessite manganese dioxide synthesized via a sol–gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries / Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N., Messina R. // Electrochim. Acta. – 1991. – V. 36. – P. 1595.
114. Controllable Hydrothermal Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 and its Electrochemical Properties / X. D. Luo, W. Zeng, M. Yuan, B. Huang, Y. W. Li, J.W. Yang, S.H. Xiao // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018. – V. 13. – P. 7748 – 7764.
115. Recovery of lithium from salt-brine eluates by direct crystallization as lithium sulfate / Ooi K., Sonoda A., Makita Y. // Hydrometallurgy. – 2017. – V. 174. – P. 123.
116. Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase / Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi // Chem. Mater. – 1995. – V. 7 (1). – P. 148–153.
117. Ion exchange in birnessite / Al-Attar L., Dyer A. // Land Contamination & Reclamation. – 2007. – V. 15 (4). – P. 427-436.
118. Metal ion extraction/insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in the aqueous phase / Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi // Chem. Mater. – 1995. – V. 7 (9). – P. 1722–1727.

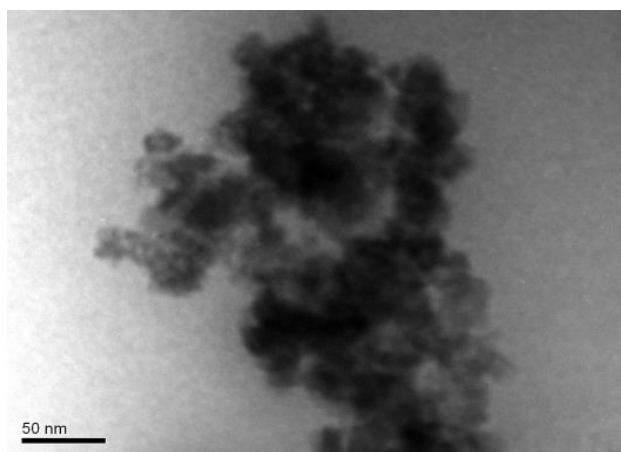
119. Синтез, структура, свойства ионноситового катионита ИСМ-1 / В.В. Вольхин, Г.В. Леонтьева, С.А. Онорин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9. – № 6. – С. 1041–1046.
120. Неорганические катиониты с ситовым эффектом и их применение для разделения щелочных металлов / Леонтьева Г., Вольхин В. // Журн. Прикл. Хим. – 1971. – Т. 44. – С. 2615.
121. Novel mesoporous microspheres of Al and Ni doped LMO spinels and their performance as cathodes in secondary lithium ion batteries / S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, S. C. Lee, S. Park // International Journal of Green Energy. – 2017. – V. 14 (7). – P. 656-664,
122. Hydrolytic precipitation reaction of titanium(IV) from (Na, H)Cl aqueous solution / H. Einaga Y. Komatsu // J. inorg, nucl Chem. – 1981. – V. 4 (10). – P. 2443-2448.
123. Raman Spectroscopic Evidence for the Existence of Titanyl in Acidic Aqueous Solutions / M. Griitzel, F. P. Rotzinger // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – P. 2320-2321.
124. Б.Г. Линсен. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов [Текст] // Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 340 с.
125. Rutile-anatase Composite Catalyst Formed by Coupling Anatase and Rutile Particles / A. Kalashnikova, N. Nikolenko, J. Kalashnikov, A. Kostynyuk // Chemical and Materials Engineering. – 2013. – Vol. 1(3). – P. 88-95.
126. Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions / J. M. Collins, R. Uppal, C. D. Incarvito, A. M. Valentine // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 3431–3440.
127. Двойные водные азеотропные смеси / <http://orgchemlab.com/drying/water-azeotropes.html>
128. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, перевод с фран. / Г. Шарло. – М: Химия, 1969. – 1206 с.

129. Опыт измерения механической прочности неорганических сорбентов / Зайцев В. А., Шинкина И.А. // Неорганические ионообменники. Синтез, структура, свойства. – 1971. – С. 82-83.
130. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции // Айвазов Б. В. – М.: Высшая школа, 1973 – 126 с.
131. A new variety of LiMnO_2 : high-pressure synthesis and magnetic properties of tetragonal and cubic phases of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ ($x \sim 0.5$) / J. Sugiyama, T. Noritake, T. Hioki, T. Itoh, T. Hosomi, H. Yamauchi // Materials Science and Engineering – 2001. – V. B84. – P. 224–232.
132. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. – Киев: Наукова Думка. – 1975. – 351 с.
133. Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol–gel method / Mote V. D., Purushotham Y., Dole B. N. // Materials & Design. – 2016. – V. 96. – P. 99–105.
134. Функціональні матеріали на основі гідратованих діоксидів титану та мангану для вилучення йонів літію / Чабан М.О., Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Василюк С.Л., Беляков В.М. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55. – Ч.1. – С. 176-181.
135. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / М.О. Chaban, L.M. Rozhdestvenska, A.V. Palchik, V.M. Belyakov// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5. – № 3. – С. 303-308.
136. Lithium diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperatures / M. Vijayakumar, Sebastien Kerisit, Kevin M. Rosso, Sarah D. Burton, Jesse A. Sears, Zhenguo Yang, Gordon L. Graff, Jun Liu, Jianzhi Hu // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 2211–2220.
137. Зельдович Я. Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха/ Зельдович Я. Б. // Проблемы кинетики и катализа. АН СССР, Ин-т физ. химии. – 1949. – Т. 7 – С. 238.

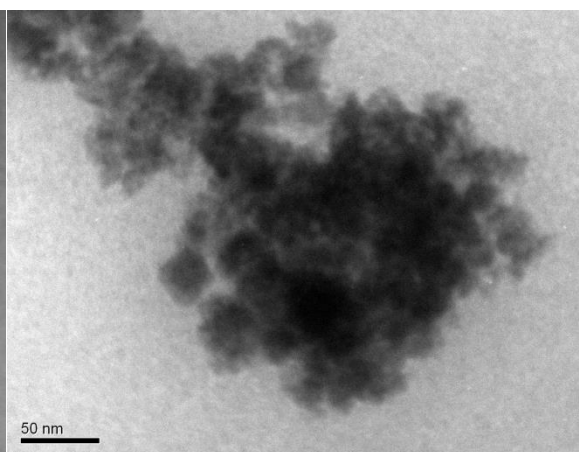
138. Електроємбране вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / М. О. Чабан, Л. М. Рождественська, Ю. С. Дзязько // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – No. 2. - P. 135-143.
139. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions / Nightigale E.R. // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63 (5). – P. 1381-1387.
140. Кинетика обмена Ni^{2+} на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера/ Дзязько Ю. С., Пономарева Л. Н., Вольфович Ю. М., Сосенкин В. Е. // *Журн. физ. химии*. – 2012. – Т. 86 (6). – С. 1019-1025.
141. Helfferich F. Ion Exchange / Fridrich Helfferich. – New York, USA: Dover, 1995. – P. 250–322, 339–420.



а



б



в

Рисунок 1 - ТЕМ зображення сорбентів, що містять титанову шпінель (а), титан-марганцеву шпінель (б), марганцеву шпінель у матриці діоксиду титану (в).



Рисунок 2 - Фото сорбенту що містить титан-марганцеву шпінель.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. **Третяк М.А.** Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как перспективные иониты для извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 15-21.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

2. **Третяк М.О.** Сорбційні властивості нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Прищепя О.А., Василюк С.В., Беляков В.М. // Видавничо-поліграфічний центр Національного університету «Києво-Могилянська академія». Магістеріум. – 2013. – В. 51. Хімічні науки. – С. 50-56.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

3. Рождественська Л. М. Извлечение лития из жидких сред композиционными материалами на основании диоксидов титана и марганца / Рождественська Л. М., **Чабан М. О.**, Пальчик О.В., Беляков В. М. // Ученые записки ТНУ серия «Биология, химия». – 2013. – Том 26, № 4. – С. 372-376.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

4. **Чабан М.О.** Функціональні матеріали на основі гідратованих діоксидів титану та мангану для вилучення йонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Василюк С.Л., Беляков В.М. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55, № 1. – С. 176-181.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

5. **M.O. Chaban.** Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **M.O. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, A.V. Palchik, V.M. Belyakov // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 303-308.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

6. **M.A. Chaban.** Characterization of sorption materials containing oxides of multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions / **M.A. Chaban**, A.V. Palchik, L.M. Rozhdestvenska, S.L. Vasilyuk, V.M. Linkov // Water and water purification technologies. Scientific and technical news. - 2016. - № 3 (20). - P. 8-21.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

7. **М.А. Чабан.** Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред / **М.А. Чабан**, Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков // Химия и технология воды. - 2016. - Т.38, № 1 - С. 14-24.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

8. **Chaban, M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **Chaban, M.O.**, Rozhdestvenska, L.M., Palchyk, O.V., Dzyazko Y.S. // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – P. 1037–1045. *Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.*

9. **M.O. Chaban.** Materials based on titanium and manganese oxides for selective recovery of lithium from water sources / **M.O. Chaban**, Y.S. Dzyazko, O.V. Bystryk // Український хімічний журнал. – 2019. – Т. 85, № 2. – С. 88-100.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

10. **М.О. Чабан.** Електро мембранне вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **М.О. Чабан**, Л.М. Рождественська, Ю.С. Дзязько // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – V. 2. – P. 135-143.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

Тези

11. **Третяк М.А.** Композиционные материалы на основе оксидов многовалентных металлов и Mn (IV) для селективного извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні», 15-16 травня 2012 р. : автореферати доповідей. – Київ, 2012 р. – С. 121-122. – *стендова доповідь*.
12. **Третяк М.О.** Модифіковані неорганічні йоніти на основі гідратованого діоксиду титану для селективного виділення йонів літію / **Третяк М.О.** // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 29-30 листопада 2012 р.: збірник праць. – Київ, 2012 р. – С. 48-49. – *усна доповідь*.
13. **Третяк М.О.** Функціональні композиційні сорбційні та мембранні матеріали на основі оксидів Ti (IV), Mn (IV) для селективного видалення іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л. М. // Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013 р. : збірник тез доповідей. – Київ, 2013 р. - С. 185. – *усна доповідь*.
14. **Третяк М.О.** Селективність нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // XIV наукова конференція «Львівські

- хімічні читання – 2013», 26-29 травня 2013 р. : збірник наукових праць. – Львів, 2013 р. – С. У13. – *усна доповідь*.
15. Рождественська Л. М. Неорганические ионообменники на основании диоксидов титана-марганца как перспективные сорбенты для извлечения ионов лития из жидких сред / Рождественська Л. М., Третяк М. О., Пальчик О.В., Беляков В. М. // Прикладная физико-неорганическая химия: II Международная конференция, 23-26 сентября 2013 : сборник тезисов докладов. – Севастополь, Украина, 2013. – 335 с. – *стендова доповідь*.
 16. **Чабан М.О.** Селективні до літію неорганічні іонообмінні матеріали на основі оксидів титану-мангану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М. // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» 28-29 листопада 2013 р. : збірник праць. – Київ, 2013 р. – С.96-98. – *усна доповідь*.
 17. **Чабан М.А.** Структурні характеристики нових композиційних матеріалів на основі TiO_2 і MnO_2 як фактор забезпечення селективності щодо літію / **Чабан М.А.**, Рождественская Л. Н., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. : тези доповідей. – Одеса, 2014 р. – С. 175. – *стендова доповідь*.
 18. Rozhdestvenska L.M. Selective composite ion exchangers based on titanium dioxide and manganese dioxide / Rozhdestvenska L.M., **Chaban M.O.**, Belyakov V.M. // Українсько-польська наукова конференція „Мембранні і сорбційні процеси та технології”, 1-3 грудня 2014 р. : збірка доповідей. – Київ, 2014 р. – С. 25-27. – *усна доповідь*.
 19. **Чабан М.О.** Селективна сорбція літію новими неорганічними композиційними іонообмінниками на основі оксидів мангану та титану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9-11 квітня 2014 р. : збірка тез доповідей. – Київ, 2014. – С. 15. – *усна доповідь*

20. **М. О. Чабан.** Структурні особливості нових композиційних сорбційних та мембранних матеріалів на основі оксидів Ti (IV) та Mn (IV) / **М. О. Чабан**, Л.М. Рождественська, В.М. Беляков. // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали», 13-15 травня 2015. : матеріали. – Київ, 2015 р. - С. 72. – *усна доповідь*.
21. L.M. Rozhdestvenska. Lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂ / L.M. Rozhdestvenska, **М.О. Chaban**, V.M. Belyakov // Колективна монографія «Environmental Protection: from Sorbents to Membranes» - під ред. Н. Кабай, Ю. С. Дзязько, М. Арда, К. О. Каздобіна. – Київ: "АРТ ОК", 2016. – С. 18-22. – *заочна участь*.
22. **Чабан М.О.** Нові комозиційні сорбційні матеріали для селективного видалення йонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 16-17 листопада 2017 : збірник тез доповідей. – Київ, 2017. – С. 38. – *стендова доповідь*.
23. **Chaban M.O.** Lithium recovery by selective composite ion-exchange materials based on modified manganese spinel / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S. // III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”, 12-14 December 2017 : book of abstracts. – Kyiv, 2017. - P. 70. – *усна доповідь*.
24. **Chaban M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂ / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Palchyk O.V., Dzyazko Y.S. // Abstract book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), 23-26 August 2017 : abstract book. – Chernivtsi, 2017. – P. 704. – *стендова доповідь*.
25. **М.О. Chaban.** Electrodeionization of li-containing solutions using ion exchange material based on TiO₂-MnO₂ / **М.О. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, Y.S. Dzyazko/ Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and

Technologies: Present and Future» - під ред. Ю. С. Дзязько, Т.В. Пліско, М.О. Чабан. - Київ: "АРТ ОК", 2018. – С. 34-39. – *заочна участь*.

26. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літій-вмісних розчинів з використанням іоніту $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // VIII Український з'їзд з електрохімії, 4-7 червня 2018 : збірка тез доповідей. – Львів, Україна, 2018. – С. 194-196. – *стендова доповідь*.
27. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літійвмісних розчинів з використанням йоніту $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 30 травня 2019 : збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – С. 12. – *усна доповідь*.