

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 543.54; 544.72
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-27-37>

Поступило в редакцию 03.01.2023
Received 03.01.2023

Член-корреспондент А. И. Иванец, Д. В. Печёнка, В. Г. Прозорович, Т. Ф. Кузнецова

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДсорбЕНТОВ
НА ОСНОВЕ $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$**

Аннотация. С использованием твердофазного, золь-гель и гидротермального методов синтезированы адсорбенты на основе двойных оксидов лития-марганца шпинельной структуры $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Установлено влияние способа синтеза и температуры последующей термообработки на кристаллическую структуру, фазовый состав, текстурные свойства и морфологию полученных адсорбентов. Выявлено, что образцы, полученные твердофазным и золь-гель методами и прокаленные при 600 °С, являются однофазными ($\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$), а примесная фаза Mn_2O_3 образуется только при гидротермальном синтезе. С ростом температуры прокаливания от 400 до 800 °С наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов, снижение удельной поверхности и общего объема пор. Полученные золь-гель и гидротермальными методами образцы после прокаливания при 600 °С показали наиболее высокую эффективность сорбции ионов Li^+ .

Ключевые слова: $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, адсорбенты ионов Li^+ , фазовый состав, текстурные характеристики, морфология

Для цитирования. Синтез и физико-химические свойства адсорбентов на основе $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ / А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 1. – С. 27–37. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-27-37>

**Corresponding Member Andrei I. Ivanets, Darya V. Pecheoncka,
Vladimir G. Prozorovich, Tatyana F. Kouznetsova**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ADSORBENTS BASED ON $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$

Abstract. Adsorbents based on binary lithium-manganese oxides with the spinel structure of $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ were synthesized by using solid-phase, sol-gel, and hydrothermal methods. The effect of the synthesis methods and calcination temperature on the crystal structure, phase composition, textural characteristics, and morphology of prepared adsorbents was established. It was found that the samples obtained by solid-phase and sol-gel methods and calcined at 600 °C were single-phase ($\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$) while the Mn_2O_3 trace phase was also obtained only in hydrothermal synthesis. The increase in the average crystallite size and the decrease in the specific surface and the total volume of pores were observed during temperature rise in the range from 400 to 800 °C. The samples prepared by sol-gel and hydrothermal methods after at 600 °C calcination had the highest adsorption efficiency of Li^+ ions.

Keywords: $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, adsorbents of Li^+ ions, phase composition, textural characteristics, morphology

For citation. Ivanets A. I., Pecheoncka D. V., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. Synthesis and physicochemical properties of adsorbents based on $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 1, pp. 27–37 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-27-37>

Введение. Литий относится к критически важным химическим элементам с ограниченными природными запасами на Земле (разведано ≈ 45 Мт) [1]. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых технологий освоения гидротермальных рассолов в качестве литийсодержащего сырья, а также вторичного извлечения лития из отработанных литий-ионных

накопителей энергии [2]. Применение неорганических литий-ионных сит для извлечения ионов лития из водных сред считается одним из наиболее перспективных методов. К преимуществам адсорбции на литий-ионных ситах относятся высокая эффективность извлечения ионов лития из низкоконцентрированных растворов, селективность в присутствии конкурирующих ионов и возможность многократного применения адсорбентов [3].

Двойные оксиды Li–Mn со структурой шпинели (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$) характеризуются высокой адсорбционной емкостью и селективностью к ионам Li^+ на фоне конкурирующих ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Теоретическая адсорбционная емкость различных адсорбентов зависит от строения и соотношения атомов Li/Mn. Так, с увеличением атомного соотношения Li/Mn в прекурсор теоретическое значение адсорбционной емкости ионов Li^+ увеличивается и может достигать 10,5 ммоль/г (72,9 мг/г) для оксида $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ [4].

Адсорбенты на основе Li–Mn шпинелей получают различными методами из соответствующих прекурсоров металлов (оксиды, карбонаты, ацетаты и др.). Твердофазный, золь-гель и гидротермальный методы синтеза широко описаны в литературе в связи с их высокой эффективностью и простотой осуществления. При этом условия синтеза (способ получения, температура, природа и концентрация прекурсоров, температура обработки и др.) оказывают значительное влияние на фазовый состав получаемых оксидов, параметры кристаллической структуры, текстурные свойства и морфологию частиц [5–7]. Вместе с тем исследования по определению оптимальных условий синтеза адсорбентов на основе оксида $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ носят фрагментарный характер.

Цель работы – установление закономерностей получения адсорбентов на основе $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ и выявление оптимальных условий синтеза образцов с наиболее высокой адсорбционной емкостью ионов Li^+ .

Экспериментальная часть. Ацетат лития CH_3COOLi , ацетат марганца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$, карбонат лития Li_2CO_3 , гидроксид лития LiOH , лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ квалификации «х. ч.» («5 океанов», Беларусь) использовали для получения образцов адсорбентов на основе $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$.

Твердофазный метод. Прекурсоры Li_2CO_3 и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ смешивали в молярном соотношении $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) = 1,33 : 1,67$ и прессовали при давлении 12 Н/см² в цилиндрические блоки (высота – 10 мм, диаметр – 19 мм). Термообработку проводили на воздухе в лабораторной печи B180 (Nabertherm, Германия) со скоростью нагрева 5 °С/мин и выдержкой в течение 5 ч при 600 °С. Полученные образцы многократно промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили в течение 5 ч в воздушном стерилизаторе ГП-40-3 (Витязь, Беларусь) при 100 °С.

Гидротермальный метод. В аликвоту 150 мл раствора 0,1М LiOH вносили заданную навеску оксида марганца ($\delta\text{-MnO}_2$), полученного по методике [8]. Полученную смесь переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем объемом 200 мл и выдерживали в течение 10 ч при 160 °С. Образовавшийся осадок многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили в течение 5 ч в воздушном стерилизаторе при 50 °С. Далее полученные образцы прокаливали в течение 5 ч при 600 °С.

Золь-гель метод. Прекурсоры CH_3COOLi и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ смешивали в молярном соотношении $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) = 1,33 : 1,67$ для приготовления водного раствора, в который вносили $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в молярном соотношении 2 : 3 относительно $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Полученную смесь упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке Yellow Mag HS 7 (IKA, Германия) в течение 1 ч при 90 °С до образования вязкого геля, который высушивали при 140 °С в течение 5 ч в воздушном стерилизаторе. Полученный порошок прокаливали в течение 5 ч в воздушной среде при 400, 600 и 800 °С. Образцы многократно промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили в течение 5 ч в воздушном стерилизаторе при 100 °С.

Изучение термохимических превращений в процессе синтеза образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ осуществляли на дериватографе STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) путем дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГ) в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Анализ проводили в потоке аргона (Ar), используя навеску массой 50 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия) с CuK_α -излучением в интервале $2\Theta = 10\text{--}75^\circ$. Идентификацию фаз по набору межплоскостных

расстояний (d) с проставлением индексов Миллера (hkl) для полученных образцов осуществляли с использованием специализированного программного обеспечения Match! версия 3.13 (Crystal Impact GbR, Германия) базы данных COD_20211214 (ICDD PDF-2).

Для расчета параметра элементарной ячейки (a , Å) определяли межплоскостное расстояние (d , Å) наиболее интенсивного характеристического пика по уравнениям:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times d,$$

где d – межплоскостное расстояние, (Å); hkl – индексы Миллера;

$$d = (n \times \lambda) / (2 \times \sin \Theta),$$

где Θ – угол дифракции (рад); λ – длина волны рентгеновского излучения (нм); n – порядок дифракционного максимума.

Оценку размеров кристаллитов (D , нм) проводили по формуле Шеррера

$$D = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos \Theta),$$

где K – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения (нм); β – ширина рефлекса на полувысоте (рад); Θ – угол дифракции (рад).

ИК-спектры полученных образцов записывали на ИК-спектрометре с фурье-преобразователем Tensor-27 (Bruker Optik GmbH, Германия) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Предварительно образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в таблетки с KBr – 3 мг/800 мг. Скорость сканирования составляла 10–20 см⁻¹/мин, спектральная ширина щели во всем диапазоне не превышала 3 см⁻¹.

Адсорбционные и текстурные свойства адсорбентов на основе Li_{1,33}Mn_{1,67}O₄ изучали методом низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Для исследования использовали образцы, синтезированные твердофазным, золь-гель и гидротермальным методами и прокаленные при 600 °С. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$). Общий объем пор ($V_{\text{sp.des}}$) и средний размер пор ($D_{\text{sp.des}}$) рассчитывали методом одной точки по десорбционной ветви изотермы. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 150 °С и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Морфологию поверхности и химический состав образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ с приставкой рентгеновского энергодисперсионного анализа JED-2201 (JEOL, Япония).

Для проведения сорбционного эксперимента по извлечению лития из раствора были получены Н-формы образцов Li_{1,33}Mn_{1,67}O₄. Перевод оксидных образцов (1,0 г) в Н-форму осуществляли в 0,1 М растворе HCl (80,6 мл) при температуре 20 °С и времени контакта 24 ч. Полученные Н-формы адсорбентов промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Для сорбционного эксперимента использовали навеску адсорбента массой 40 мг и аликвоту 10,0 мл раствора LiCl с концентрацией 1000 мг/л. Время контакта составляло 24 ч, температура раствора – 50 °С. Концентрацию ионов Li⁺ определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (Thermo Scientific, США).

Результаты и их обсуждение. При получении образца Li_{1,33}Mn_{1,67}O₄ твердофазным методом обнаруживается размытый эндотермический эффект в интервале 100–175 °С, сопровождающийся существенной потерей массы 22,7 %, что обусловлено удалением физической связанной воды. Эндо-эффект с максимумом при 235 °С связан с разложением прекурсора (CH₃COO)₂Mn (потеря массы 7,2 %). Далее при 350–400 °С протекает эндотермический процесс разложения прекурсора Li₂CO₃ и начинается формирование кристаллической структуры оксида Li_{1,33}Mn_{1,67}O₄. Термические эффекты в диапазоне 700–720 °С обусловлены потерей молекулярного кислорода и образованием оксида Mn₂O₃ (рис. 1, а).

При золь-гель синтезе на ДТА кривой идентифицируется эндотермический пик с максимумом при 72 °С, который сопровождается потерей массы 4,7 %, обусловленной удалением физической

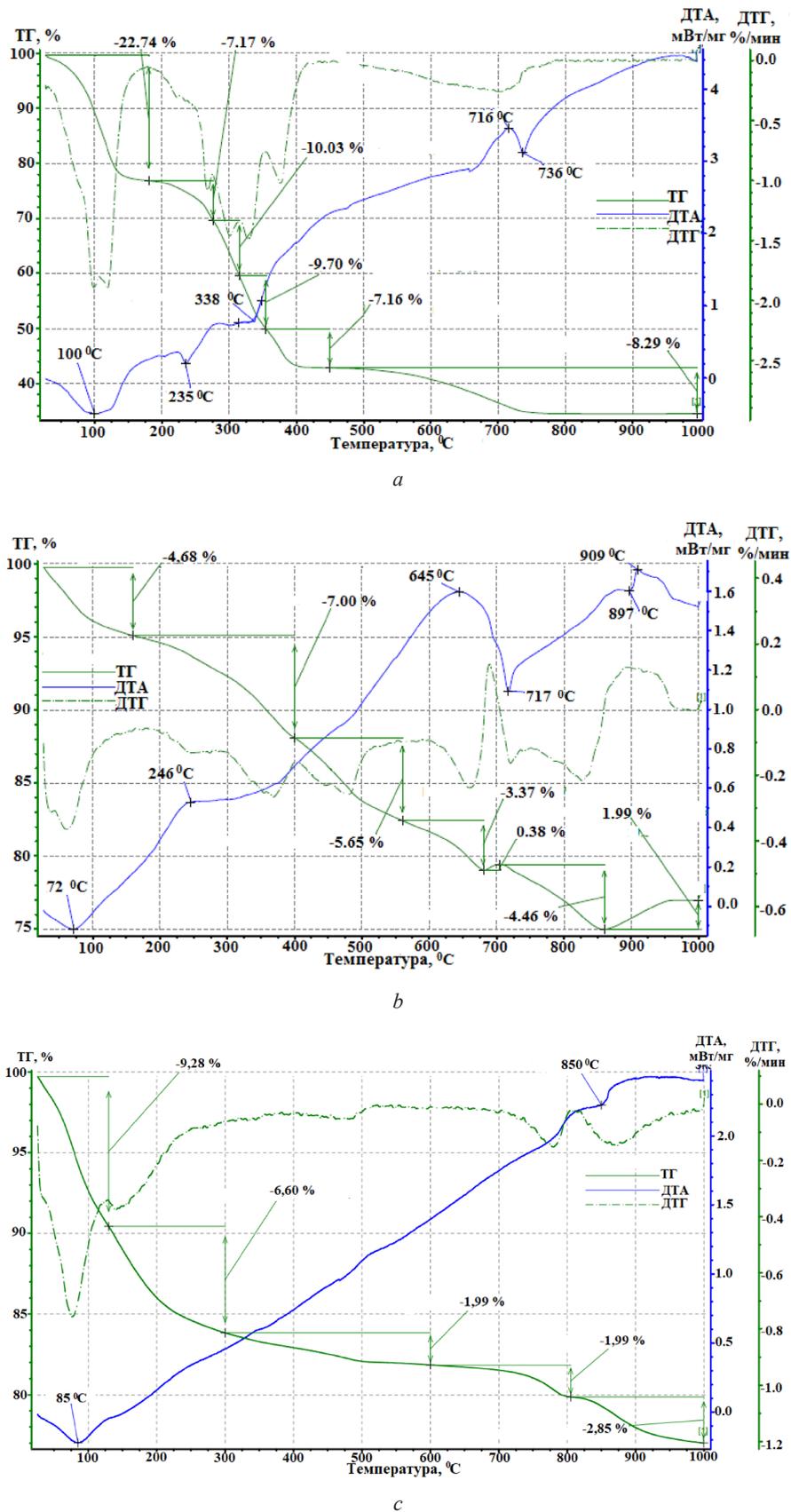


Рис. 1. ДТА-ТГ кривые получения образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ твердофазным (а), золь-гель (b) и гидротермальным (с) методами синтеза

Fig. 1. DTA-TG curves of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ samples solid-phase (a), sol-gel (b) and hydrothermal (c) methods

связанной воды. Разложение ацетатных прекурсоров (CH_3COOLi и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$), происходящее в диапазоне температур 200–550 °С, объясняет появление сильно размытого многоступенчатого эндотермического эффекта с потерей массы 12,7 %. Самовоспламенение цитрат-ацетатной смеси и полное выгорание сопровождаются выраженным экзотермическим эффектом при 645 °С. Эндотермический пик при 717 °С с потерей массы 4,46 %, как и при твердофазном синтезе, обусловлен началом разложения $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Дальнейшее прокаливание сопровождается экзотермическим эффектом при 909 °С и увеличением массы на 0,38 %, что объясняется поглощением кислорода и образованием оксидов Mn (III, IV) (рис. 1, *b*).

Результаты ДТА-ТГ анализа при гидротермальном синтезе существенно отличаются от данных, полученных при использовании твердофазного и золь-гель методов. Так, на ТГ-кривой идентифицируются четыре участка с суммарной потерей массы около 25 % в интервалах 85–300, 300–600, 600–800 и 800–1000 °С, которые могут быть отнесены к удалению физически и химически связанной воды, фазовым превращениям прекурсора $\delta\text{-MnO}_2$, формированию $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, а также последующему образованию оксида Mn_2O_3 (рис. 1, *c*).

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов, полученных при 600 °С с использованием различных методов синтеза. Так, однофазный оксид $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ образуется при использовании твердофазного и золь-гель синтеза (рис. 2, *a*), о чем свидетельствуют соответствующие узкие и интенсивные дифракционные пики при 2θ 18,9 (111), 36,7 (311), 44,5 (400), 58,8 (511) и 64,7 (404). На рентгенограмме образца, полученного гидротермальным методом, идентифицируется примесная фаза Mn_2O_3 , что обусловлено неполным взаимодействием LiOH с прекурсором $\delta\text{-MnO}_2$.

Рассчитанное значение параметра a кристаллической решетки образца $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученного твердофазным методом, составляет 8,197 Å, что практически идентично справочному

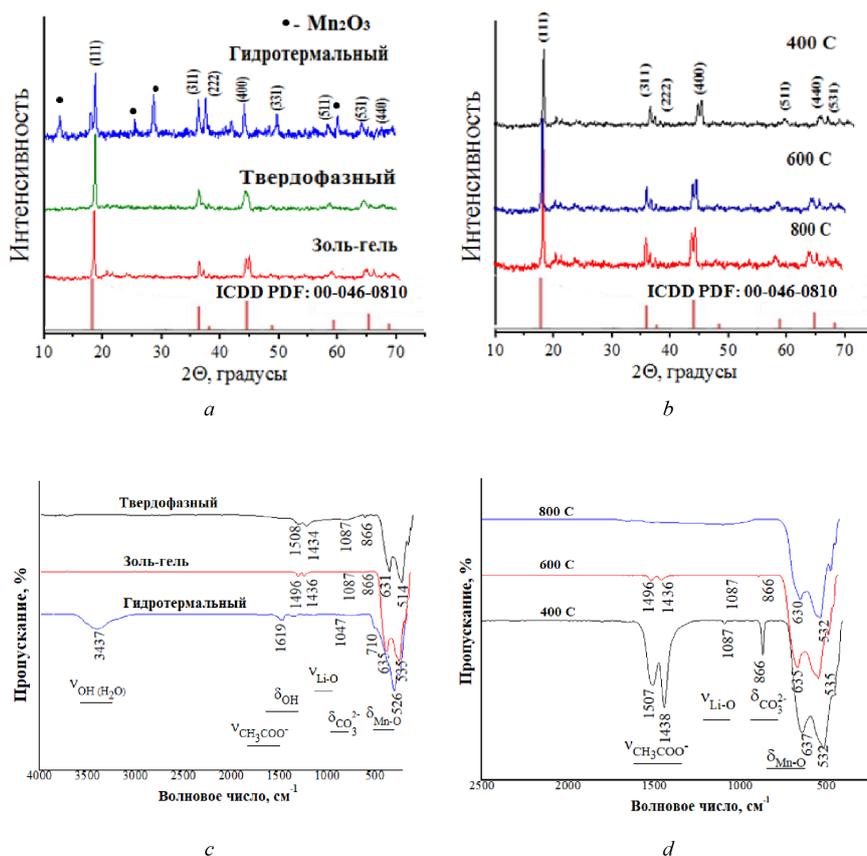


Рис. 2. Рентгенограммы и ИК-спектры образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных в различных условиях: твердофазным, золь-гель и гидротермальным методами, после термообработки при 600 °С (*a, c*), а также полученных золь-гель методом и прокаленных при 400, 600 и 800 °С (*b, d*)

Fig. 2. XRD patterns and FTIR spectra $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ samples was synthesized solid-phase, sol-gel and hydrothermal methods, after calcined at 600 °С (*a, c*), and also synthesized sol-gel method and calcined at 400, 600 и 800 °С (*b, d*)

значению (8,190 Å для $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ COD_96-402-9204). Для образцов, полученных золь-гель и гидротермальным методами, рассчитаны более низкие значения параметра a 8,120 и 8,167 Å соответственно. Также установлено, что для однофазных образцов, полученных золь-гель и твердофазным методами, характерны более низкие размеры кристаллитов (17,3 и 22,4 нм), в то время как для образца с примесью Mn_2O_3 (гидротермальным методом синтеза) средний размер кристаллитов составил 27,0 нм (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Параметры кристаллической структуры образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных различными методами, после термообработки при 600 °С

Table 1. Parameters crystal structure of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized various methods, after calcined at 600 °С

Метод синтеза Synthesis method	D , нм	a^* , Å	V , Å ³
Твердофазный	22,4	8,197	550,7
Золь-гель	17,3	8,120	535,3
Гидротермальным	27,0	8,167	544,7

П р и м е ч а н и е. * – параметр a для $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ составляет 8,190 Å (COD_96-402-9204).

Note. * – the parameter a of $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ is 8,190 Å (COD_96-402-9204).

Учитывая данные ДТА-ТГ анализа, представляло интерес изучение влияния температуры прокаливания на фазовый состав и параметры кристаллической структуры образцов. Согласно данным РФА образцы, полученные золь-гель методом, после термообработки в диапазоне 400–800 °С идентифицируются как однофазные, что подтверждается пиками, относящимися к структуре шпинели $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ (рис. 2, *b*). При этом с увеличением температуры термообработки от 400 до 800 °С наблюдается закономерный рост среднего размера кристаллитов от 12,1 до 19,9 нм, обусловленный процессом спекания. Значения параметра a для образцов, полученных при 400 и 600 °С составляют 8,157 и 8,120 Å, что несколько ниже справочного значения 8,190 Å. С увеличением температуры прокаливания до 800 °С наблюдается рост интенсивности дифракционных пиков, при этом рассчитанное значение параметра a (8,171 Å) приближается к справочному (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Параметры кристаллической структуры образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных золь-гель методом, после прокаливания при различных температурах

Table 2. Parameters crystal structure of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized sol-gel method, after calcined at various temperatures

Температура прокаливания, °С Ignition temperature, °С	D , нм	a^* , Å	V , Å ³
400	12,1	8,157	542,7
600	17,3	8,120	535,3
800	19,9	8,171	545,6

П р и м е ч а н и е. * – параметр a для $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ составляет 8,190 Å (COD_96-402-9204).

Note. * – the parameter a of $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ is 8,190 Å (COD_96-402-9204).

На рис. 2, *c*, *d* приведены ИК-спектры образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных твердофазным, золь-гель и гидротермальным методами, после прокаливания при 600 °С. Для гидротермального метода синтеза в образце наблюдаются характерные полосы валентных колебаний ОН-групп адсорбированной воды в диапазоне 3500–3400 см⁻¹. Также идентифицируются широкие полосы в области 700–530 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний связи Мп–О, и в области 1085 см⁻¹ полосы валентных колебаний связи Li–О (рис. 2, *c*). Для образцов, полученных твердофазным и золь-гель методами, обнаруживаются характерные полосы валентных колебаний иона CH_3COO^- в диапазоне 1430–1510 см⁻¹. Следует отметить, что с увеличением температуры термообработки от 400 до 600 °С существенно уменьшается интенсивность полос ионов CH_3COO^-

и CO_3^{2-} , что свидетельствует о взаимодействии прекурсоров и окончании процесса формирования оксида $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, *d*).

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на рис. 3 и 4 имеют более или менее ярко выраженные узкие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и по этому признаку могли бы быть отнесены к изотермам типа IV(a), характерным для мезопористых тел, по классификации IUPAC [9]. Однако присутствующие на изотермах петли капиллярно-конденсационного гистерезиса по форме соответствуют типу H3, обусловленному нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, образующих щелевидные или клиновидные поры, и не имеют плато при высоких значениях относительного давления p/p_0 . Согласно этим признакам, изотермы на рис. 3 и 4 не могут быть отнесены к типу IV. Скорее всего, они соответствуют псевдотипу II, поскольку вся адсорбционная ветвь петли H3 имеет ту же форму, что и изотерма типа II, характерная для макропористых и непористых тел. Хотя обратимыми являются только начальные участки изотерм на рис. 3 и 4, характер измеренных изотерм псевдотипа II связан либо с жесткостью структуры пластинчатых агрегатов, либо с замедленной капиллярной конденсацией [9]. Поэтому очень узкие петли гистерезиса типа H3 на изотермах образцов, полученных различными методами, свидетельствуют либо о наличии щелевидных пор, образуемых нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, либо о наличии макропор, не полностью заполненных конденсатом. Объем мезопор на таких изотермах четко не определяется, поэтому следует с осторожностью интерпретировать поглощение при высоком относительном давлении p/p_0 . При очень малых объемах адсорбционного пространства образцов, приведенных в табл. 3 и 4, и похожести адсорбционных

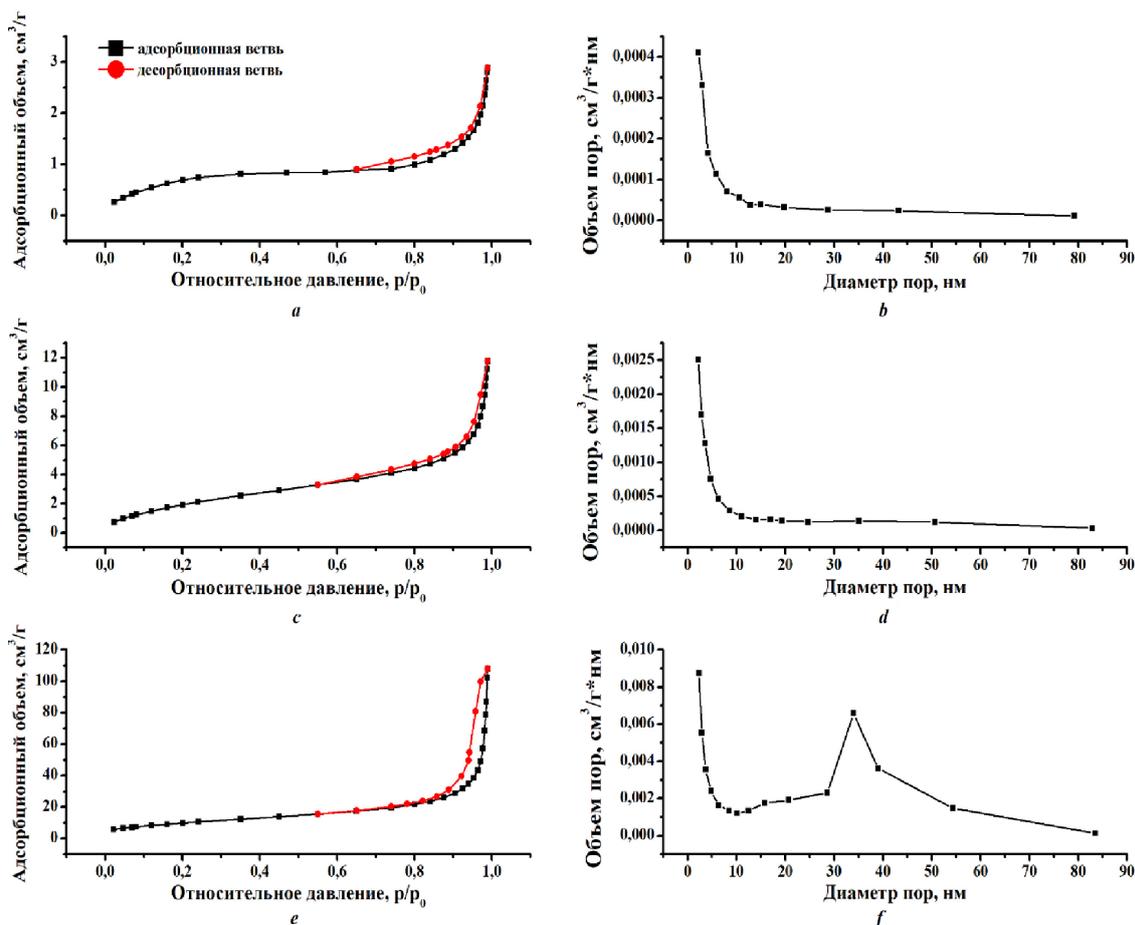


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*a, c, e*) и ВЖН-распределение пор по размеру (*b, d, f*) образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных твердофазным (*a, b*), золь-гель (*c, d*) и гидротермальным (*e, f*) методами, после прокалывания при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Isotherms of N_2 adsorption-desorption (*a, c, e*) and BJH-distribution of the pore size (*b, d, f*) of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized solid-phase (*a, b*), sol-gel (*c, d*) and hydrothermal (*e, f*) methods after calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$

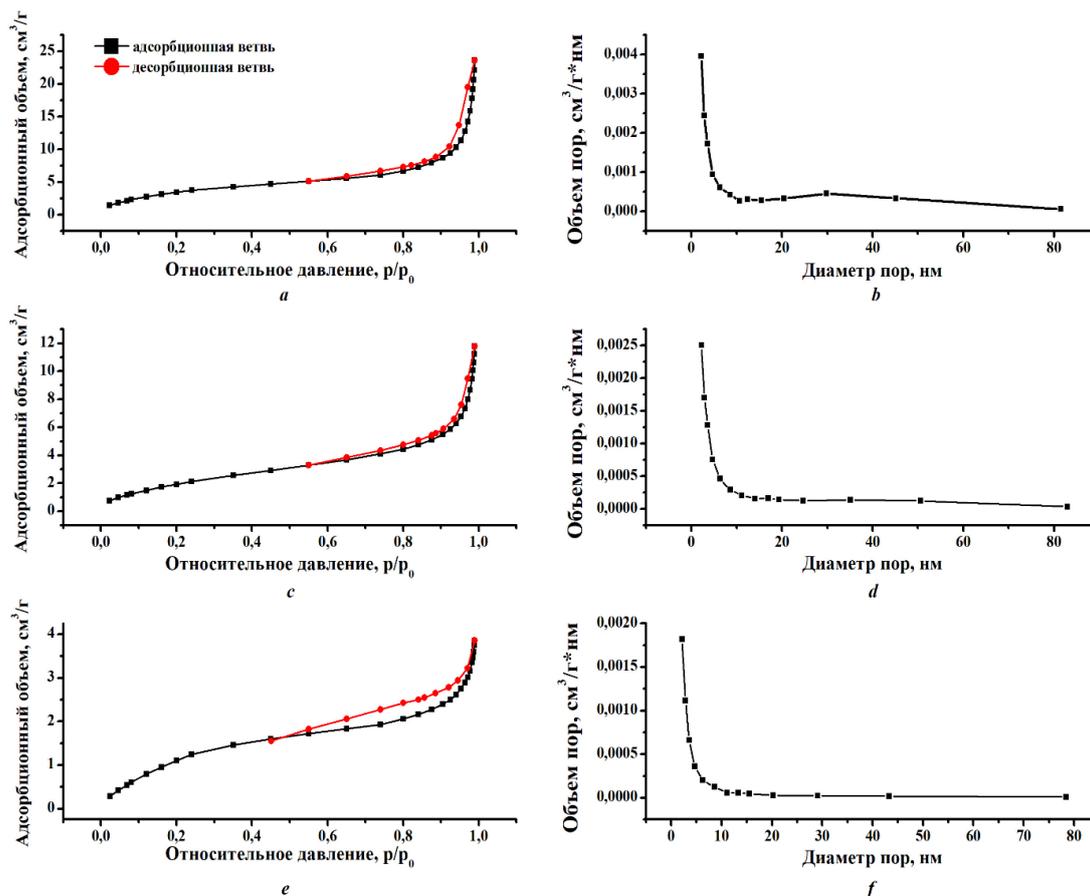


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*a, c, e*) и ВЖН-распределение пор по размеру (*b, d, f*) образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных золь-гель методом и прокаленных при 400 (*a, b*), 600 (*c, d*) и 800 °C (*e, f*)

Fig. 4. Isotherms of N_2 adsorption-desorption (*a, c, e*) and ВЖН-distribution of the pore size (*b, d, f*) of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized sol-gel method and calcined at 400 (*a, b*), 600 (*c, d*) and 800 °C (*e, f*)

ветвей изотерм на обратимые изотермы типа II напрашивается вывод о формировании в двойных оксидах Li–Mn крупномезопористой или макропористой структуры. Действительно, образцы, полученные твердофазным и золь-гель методами, не обнаруживают в мезопористой области $2 \leq D \leq 50$ нм полноценных максимумов распределения объема мезопор по размерам (рис. 3, *b, d*; 4, *d, b, f*). Лишь для образца, полученного гидротермальным методом и прокаленного при 600 °C (рис. 3, *f*), наблюдается очень размытый малоинтенсивный пик с максимумом при $D \approx 35$ нм.

Удельная поверхность полученных образцов слабо развита. Наибольшей удельной поверхностью, рассчитанной одно- (A_{sp}) и многоточечным методом БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$), обладает образец, полученный гидротермальным методом, значения удельной поверхности которого составляют 35 и 38 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно. При расчетах из адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы наибольший из измеренных общий объем пор, по Гурвичу, также характерен для данного образца и составляет 0,12 и 0,15 $\text{cm}^3/\text{г}$. Согласно данным табл. 3, наименьшими средними размерами мезопор, по ВЖН, равными 11 и 8 нм соответственно, обладает образец, полученный золь-гель методом.

С увеличением температуры прокаливания от 400 до 800 °C у образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных золь-гель методом, происходит снижение текстурных характеристик, обусловленное, по-видимому, спеканием. Из табл. 4 видно, что при более высоких температурах удельная поверхность падает, вещество подвергается усадке, и объем пор тоже неизбежно уменьшается. Так, удельная поверхность образцов, рассчитанная однократным методом БЭТ из десорбционной ветви изотермы, снижается от 12 до 4 $\text{m}^2/\text{г}$, а общий объем и средний диаметр пор падают соответственно от 0,03 до 0,01 $\text{cm}^3/\text{г}$ и от 10 до 5 нм.

Т а б л и ц а 3. Текстуальные характеристики образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных различными методами при 600 °С

Т a b l e 3. Textural characteristics of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized various method at 600 °С

Метод синтеза Synthesis method	Удельная поверхность, м ² /г Specific surface, m ² /g		Объем пор, см ³ /г Pore volume, cm ³ /g		Средний размер мезопор, нм Average mesopore size, nm	
	A_{sp}	$A_{\text{ВЕТ}}$	V_{spads}	V_{spdes}	$D_{\text{ВНHads}}$	$D_{\text{ВНHdes}}$
Твердофазный	2	3	0,004	0,003	18	9
Золь-гель	7	8	0,02	0,02	11	8
Гидротермальный	35	38	0,12	0,15	21	16

Т а б л и ц а 4. Текстуальные свойства образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных золь-гель методом при различных температурах

Т a b l e 4. Textural properties of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesize by the sol-gel method at different temperatures

Температура прокаливания, °С Ignition temperature, °С	Удельная поверхность, м ² /г Specific surface, m ² /g		Объем пор, см ³ /г Pore volume, cm ³ /g		Средний диаметр пор, нм Average pore diameter, nm	
	A_{sp}	$A_{\text{ВЕТ}}$	V_{spads}	V_{spdes}	$D_{\text{ВНHads}}$	$D_{\text{ВНHdes}}$
400	12	14	0,03	0,03	16	10
600	7	8	0,02	0,02	11	8
800	4	6	0,01	0,01	8	5

Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 5, *a, b, c*) показывают, что метод синтеза оказывает существенное влияние на морфологию получаемой шпинели $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Так, при использовании твердофазного метода образуются крупные агломераты размером 1–4 мкм (рис. 5, *a*), состоящие из плоскопараллельных частиц. У образцов, полученных золь-гель методом

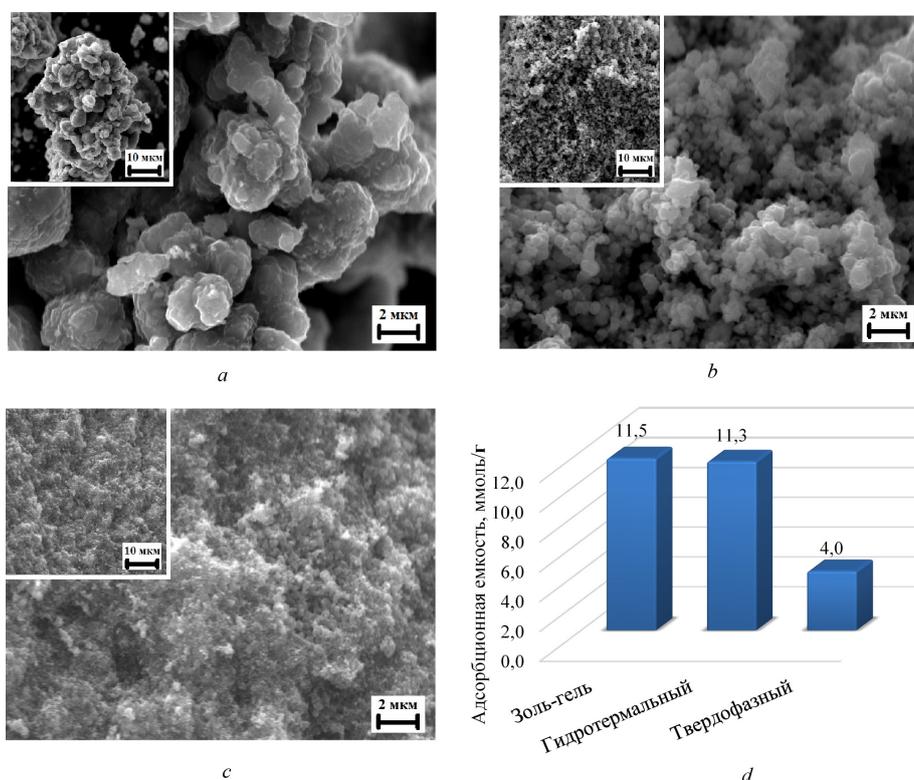


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности и адсорбционная емкость относительно ионов лития (*d*) образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, полученных твердофазным (*a*), золь-гель (*b*) и гидротермальным (*c*) методами, после прокаливании при 600 °С (увеличение $\times 3000$ и $\times 10000$)

Fig. 5. SEM images and sorption capacity towards Li^+ ions of samples $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ was synthesized solid-phase (*a*), sol-gel (*b*) and hydrothermal (*c*) methods after calcined 600 °С (magnitude $\times 3000$ and $\times 10000$)

(рис. 5, *b*), преобладают частицы округлой формы размером $\approx 0,5\text{--}2$ мкм. В случае использования гидротермального метода (рис. 5, *c*) образуются плотноупакованные высокодисперсные частицы неправильной формы с существенно меньшим размером частиц, чем у образцов, полученных твердофазным и золь-гель методами.

Образцы адсорбентов, полученные золь-гель и гидротермальными методами, показали наиболее высокую адсорбционную емкость относительно ионов лития, равную 11,5 и 11,3 ммоль/г соответственно. Данные значения близки к теоретической емкости двойных оксидов лития-марганца со структурой $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ [10]. Образец, полученный твердофазным методом, характеризуется наименьшей адсорбционной емкостью относительно ионов лития, составляющей 4,0 ммоль/г (рис. 5, *d*). Данные по адсорбции ионов Li^+ согласуются с результатами РФА и текстурными свойствами полученных адсорбентов.

Заключение. Изучены закономерности получения двойных оксидов Li–Mn со структурой шпинели $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ в зависимости от метода синтеза и температуры последующей термообработки. Выявлено, что образцы, полученные твердофазным и золь-гель методами, после прокаливания при 600 °C содержат лишь одну фазу $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Примесная фаза Mn_2O_3 образуется только при гидротермальном синтезе. Для образца, полученного золь-гель методом, увеличение температуры термообработки от 400 до 800 °C приводит к росту кристалличности при сохранении структуры шпинели, увеличению размера кристаллитов до 19,9 нм и снижению удельной поверхности, по БЭТ, до 6,0 м²/г, общего объема пор до 0,01 см³/г и среднего размера мезопор до 5,0 нм. Для морфологии полученных образцов характерно сочетание крупных агломератов пластинчатых частиц с размерами 1–4 мкм и более мелких агломератов неправильной формы с размерами 0,5–2 мкм. Наиболее высокой адсорбционной емкостью относительно ионов Li^+ обладают адсорбенты, полученные золь-гель (11,5 ммоль/г) и гидротермальным (11,3 ммоль/г) методами, после прокаливания при 600 °C.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках совместного белорусско-узбекского проекта (грант № X21Y3БГ-013). Авторы выражают благодарность научным сотрудникам лаборатории физико-химических исследований и агрохимических испытаний ИОНХ НАН Беларуси Л. В. Кульбицкой и О. А. Сычевой за помощь в проведении РФА, ИКС и ДТА-ТГ исследований.

Acknowledgements. This work was done in the framework of a joint Belarusian-Uzbek project (BRFFR grant no. X21Y3БГ-013). The authors are grateful to researchers of the Laboratory of Physical and Chemical Research and Agrochemical Testing IGIC NAS of Belarus Lyudmila Kulbitskaya and Olga Sychova for assistance in carrying out of XRD, FTIR and DTA-TG studies.

Список использованных источников

1. Grey, C. P. Prospects for lithium-ion batteries and beyond – a 2030 vision / C. P. Grey, D. S. Hall // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11, N 1. – Art. 6279. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>
2. Circular economy strategies for electric vehicle batteries reduce reliance on raw materials / J. Baars [et al.] // *Nature Sustainability*. – 2020. – Vol. 4, N 1. – P. 71–79. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00607-0>
3. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine / Y. Sun [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 256. – Art. 117807. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117807>
4. Safari, S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources / S. Safari, B. G. Lottermoser, D. S. Alessi // *Applied Materials Today*. – 2020. – Vol. 19. – Art. 100638. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100638>
5. Darul, J. Unusual compressional behavior of lithium-manganese oxides: A case study of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ / J. Darul, W. Nowicki, P. Piszora // *Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – Vol. 116, N 33. – P. 17872–17879. <https://doi.org/10.1021/jp302227p>
6. Sol-gel synthesis of normal spinel LiMn_2O_4 and its characteristics / J. H. Lei [et al.] // *J. Wuhan University of Technology*. – 2002. – Vol. 17, N 3. – P. 1–4. <https://doi.org/10.1007/bf02838527>
7. Jiang, C. From hydrated layered-spinel lithium manganite composite to high-performance spinel LiMn_2O_4 : A novel synthesis tuned by the concentration of LiOH / C. Jiang, Z. Tang, Z. Zhang // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, N 15. – P. 11773–11779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.013>
8. Lei, J.-W. Highly crystalline lithium-manganese spinel prepared by a hydrothermal process with co-solvent / J.-W. Lei, J.-I. Kim, S. Hw. Min // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, N 3. – P. 1488–1493. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.083>
9. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
10. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review / L. Li [et al.] // *Johnson Matthey Technology Rev.* – 2018. – Vol. 62, N 2. – P. 161–176. <https://doi.org/10.1595/205651317x696676>

References

1. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond – a 2030 vision. *Nature Communications*, 2020, vol. 11, no. 1, art. 6279. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>
2. Baars J., Domenech T., Bleischwitz R., Melin H. E., Heidrich O. Circular economy strategies for electric vehicle batteries reduce reliance on raw materials. *Nature Sustainability*, 2020, vol. 4, no. 1, pp. 71–79. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00607-0>
3. Sun Y., Wang Q., Wang Y., Yun R., Xiang X. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 256, art. 117807. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117807>
4. Safari S., Lottermoser B. G., Alessi D. S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Applied Materials Today*, 2020, vol. 19, art. 100638. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100638>
5. Darul J., Nowicki W., Piszora P. Unusual compressional behavior of lithium-manganese oxides: A case study of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, vol. 116, no. 33, pp. 17872–17879. <https://doi.org/10.1021/jp302227p>
6. Lei J. H., Yu-bin S., Yong-xi C., Jin-rong W., Li-hui X. Sol-gel synthesis of normal spinel LiMn_2O_4 and its characteristics. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2002, vol. 17, no. 3, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1007/bf02838527>
7. Jiang C., Tang Z., Zhang Z. From hydrated layered-spinel lithium manganite composite to high-performance spinel LiMn_2O_4 : A novel synthesis tuned by the concentration of LiOH . *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 15, pp. 11773–11779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.013>
8. Lei J.-W., Kim J.-I., Min S. Hw. Highly crystalline lithium-manganese spinel prepared by a hydrothermal process with co-solvent. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1488–1493. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.083>
9. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
10. Li L., Deshmane V. G., Paranthaman M. P., Bhave R., Moyer B. A., Harrison S. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 161–176. <https://doi.org/10.1595/205651317x696676>

Информация об авторах

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317x.

Печёнка Дарья Витальевна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: d.pecheoncka2013@yandex.by.

Прозорович Владимир Геннадьевич – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com.

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com.

Information about the authors

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317x.

Pecheoncka Darya V. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: d.pecheoncka2013@yandex.by.

Prozorovich Vladimir G. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com.

Kouznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com.