

На правах рукописи

САЕНКО ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

ОКСИДЫ МАРГАНЦА (III, IV) С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР  
КАК ИОНООБМЕННИКИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ЛИТИЯ



02 00 01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Пермь – 2007

Работа выполнена в Пермском государственном техническом университете

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
Леонтьева Галина Васильевна

Официальные оппоненты доктор химических наук  
Кудряшова Ольга Сгиславовна

кандидат химических наук  
Ходяшев Михаил Борисович

Ведущая организация Институт технической химии УрО РАН

Защита диссертации состоится «26» октября 2007 г в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212 188 01 при Пермском государственном техническом университете по адресу 614990, г Пермь, Комсомольский проспект 29, ауд 423, главный корпус

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пермского государственного технического университета

Автореферат разослан 2007 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212 188 01  
доктор химических наук, профессор



Г В Леонтьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Оксиды марганца (III, IV) широко используются в качестве катодных материалов для циклируемых литиевых батарей, катализаторов и ионообменников. Как ионообменники они могут проявлять повышенную селективность к ионам  $Li^+$ . Высоко селективные ионообменники позволяют проводить утилизацию лития при рекуперации катодных материалов отработанных литиевых батарей, извлекать литий из природных сильноминерализованных рассолов и очищать от лития природные воды до уровня ПДК (0,03 мг/л).

Недостатком оксидов марганца (III, IV) при их использовании в качестве катодных материалов и ионообменников является неустойчивость при циклировании в электрохимических и ионообменных процессах. Решению проблемы устойчивости катодных материалов на основе оксидов марганца (III, IV) в последнее десятилетие уделяется огромное внимание. Анализируется роль химического состава и структуры оксидов марганца (III, IV), определяются оптимальные соотношения компонентов в соответствующих системах, усовершенствуются способы синтеза прекурсоров и методы получения конечных материалов. Однако применительно к ионообменникам такие исследования почти не проводились. Этим определяется выбор целей и задач данной работы.

Цель работы Синтез на основе оксидов марганца (III, IV) ионообменников, селективных к ионам  $Li^+$  и способных работать в циклическом режиме ионного обмена, определение механизма разрушения оксидов марганца (III, IV) в ионообменных процессах и разработка путей повышения их устойчивости к циклическим воздействиям реагентов.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие основные задачи исследования:

- синтез оксидов марганца (III, IV) с разными типами структур в системе  $Mn-O_2-H_2O$  и оценка их ионообменной способности,
- исследование природы неустойчивости оксидов марганца (III, IV) как ионообменников при их циклировании в процессах ионного обмена,
- решение задачи повышения устойчивости оксидов марганца (III, IV) как ионообменников при их циклировании,
- определение сорбционно-кинетических характеристик и испытания в динамическом и статическом режимах ионного обмена образцов оксидов марганца (III, IV), синтезированных в оптимальных условиях.

Научная новизна В диссертационной работе впервые

- получена и проанализирована зависимость ионообменных свойств и устойчивости при циклировании в процессе ионного обмена оксидов марганца (III, IV) от их состава и структуры,

– установлена связь неустойчивости оксидов марганца (III, IV) как ионообменников с процессами диспропорционирования марганца в их составе  $2\text{Mn(III)} \xrightarrow{H^+} \text{Mn}_{(p)}^{2+} + \text{Mn(IV)}$  и  $4\text{Mn(IV)} \xrightarrow{L^+} 3\text{Mn(III)} + \text{Mn}_{(p)}^{7+}$  ( $\text{MnO}_4^-$ ), а также связь перехода в раствор марганца с фазовой неоднородностью ионообменных материалов, что позволило определить пути повышения их устойчивости,

– достигнуто повышение устойчивости ионообменников при циклировании за счет их синтеза на основе шпинелей состава  $(\text{Li})[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]_2\text{O}_4$ , где  $0 < x < 0.2$ , а также допирования шпинелей ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (5 мол %) При этом положительные результаты обеспечиваются уменьшением доли редокс-реакций, сопровождающих обмен ионов  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ , и ослаблением эффекта Яна-Теллера, обусловленным понижением доли ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в составе шпинелей,

– выявлена роль поверхностного слоя кристаллитов в фазе шпинели в создании условий для поверхностной диффузии обменных ионов, обнаружен и объяснен с этих позиций эффект интенсификации массопереноса ионов  $\text{Li}^+$  в присутствии ионов  $\text{Na}^+$ , объяснена природа частичного поглощения шпинелью ионов  $\text{Na}^+$

Практическая ценность работы Результаты проведенного исследования позволили разработать методики синтеза на основе оксидов марганца (III, IV) ионообменников с повышенной устойчивостью и улучшенными сорбционно-кинетическими характеристиками За счет применения золь-гель метода при синтезе прекурсора (бернессита) получены образцы ионообменников, обладающих фазовой однородностью, что снизило вероятность перехода Mn в раствор, особенно на первой стадии обработки материала кислотой Испытания образцов ионообменников, полученных в оптимальных условиях, при ионном обмене  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в динамических и статических условиях подтвердили их стабильно высокую селективность к ионам  $\text{Li}^+$  из растворов с большими отношениями  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  и снижение потерь марганца в 2-3 раза по сравнению с ранее синтезированными образцами Новые ионообменники расширяют возможности извлечения лития из гидроминерального сырья и литийсодержащих отходов

#### На защиту выносятся

– результаты исследования процесса синтеза оксидов марганца (III, IV) со структурой бернессита и темплатного синтеза оксидов марганца (III, IV) со структурами туннельного типа и шпинели,

– механизмы процессов, приводящих к понижению устойчивости оксидов марганца (III, IV) со структурой шпинели при их циклировании в процессах ионного обмена,

– принципы, положенные в основу выбора путей повышения устойчивости оксидов марганца (III, IV) как ионообменников при их циклировании, и результаты экспериментального исследования свойств полученных образцов,

– результаты сорбционно-кинетических и динамических исследований образцов ионообменников, полученных на основе оксидов марганца (III, IV) в соответствии с рекомендациями, сделанными на основе результатов проведенного исследования

Апробация работы Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на Пермских областных конференциях молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии» (Пермь, 2000, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006), «Молодежная наука Прикамья» (Пермь, 2002, 2004, 2005, 2006) Также были представлены на XIV Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2004), 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2004), X Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2005), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твердого тела» (Екатеринбург, 2005), Международной научной конференции «Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов» (Пермь, 2005), Всероссийской конференции «Техническая химия Достижения и перспективы» (Пермь, 2006), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007» (Москва, 2007), Всероссийской конференции лауреатов Международного благотворительного фонда им К И Замараева «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» (Новосибирск, 2007)

Публикации По теме диссертации опубликовано 22 работы, из них 4 статьи в центральной печати, 6 статей в сборниках научных трудов и 12 тезисов докладов

Структура и объем диссертации Диссертация изложена на 186 страницах машинописного текста и состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, библиографического списка, содержащего 144 наименования Работа включает 48 рисунков и 22 таблицы

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования

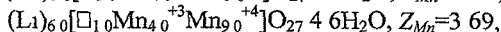
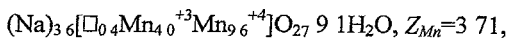
Первая глава диссертации посвящена обзору литературных данных по теме диссертации Рассмотрены состав, структура и методы синтеза оксидов марганца (III, IV), общие принципы модифицирования их состава и структуры, темплатный синтез Особое внимание уделено рассмотрению состава и структуры шпинелей в системах  $L_1-Mn-M-O$ , где М – ионы допирующих элементов Рассмотрена проблема устойчивости оксидов марганца (III, IV) при

циклировании на примере электродных материалов На основе результатов анализа литературных данных определены задачи исследования

Во второй главе описаны методы и объекты исследования При выполнении исследования применены химические методы анализа, атомно-абсорбционный метод, рентгеновский анализ, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия Дано описание оригинальной установки для исследования сорбционно-кинетических свойств ионообменных материалов, которая включает блок автоматического титрования и управляющую ЭВМ

Третья глава посвящена изложению результатов синтеза и исследования ионообменных свойств оксидов марганца (III, IV) в системе Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

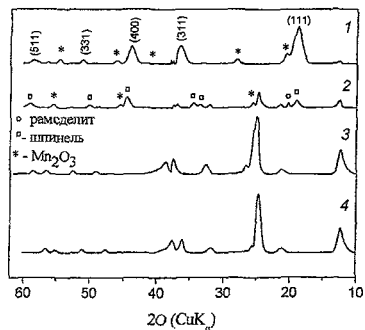
При синтезе бернессита решена задача повышения содержания ионов Li<sup>+</sup> в его составе Это подтверждается химическими формулами Na- и Li-форм бернессита



где ( ) – катионы межслоевых пространств, □ – вакансии катионов в основных Mn-слоях структуры, Z<sub>Mn</sub> – средняя степень окисления марганца в составе соединения При использовании Li-формы бернессита в качестве прекурсора расширяются возможности варьирования отношения Li/Mn в составе полученных материалов

Структура бернессита подтверждена результатами рентгенофазового анализа Дифференциально-термический анализ образца Li-бернессита показал,

что часть воды выделяется из его состава лишь при 300-600°C, что объяснено нахождением воды этой категории в каналах малых сечений, например «1×2», где цифры в символе соответствуют числу октаэдров MnO<sub>6</sub>. Судя по литературным данным, присутствие доменов рамсделлитового типа возможно в разных структурах оксидов марганца (III, IV) Как следствие этой особенности структуры Li-формы бернессита, ионообменники на его основе проявили некоторую селективность к ионам Li<sup>+</sup>, т к ионы Na<sup>+</sup> не могут входить в каналы малых сечений



1 – 150°C; 2 – 250°C, 3 – 380°C; 4 – 480°C

**Рисунок 1 – Диффрактограммы образцов Li-формы бернессита, модифицированного при разных температурах**

Проведено модифицирование Li-бернессита при 150°C и 250°C (в течении 6 часов) Структура бернессита при этом сохраняется (рисунок 1), но за счет частичного удаления воды из его

межслоевых пространств сокращается межплоскостное расстояние  $d_{001}$  (по нормали к слоям) с 72 до 695 Å и возрастает коэффициент разделения для пары ионов  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$  образец (150°C) –  $K_{\text{Li-Na}}=33$ , образец (250°C) –  $K_{\text{Li-Na}}=108$

Модифицирование  $\text{Li}$ -бернессита при 150°C и 250°C связано не только с удалением из межслоевого пространства части молекул воды и сокращением межслоевых пространств, но и накоплением особых тетраэдрических позиций для ионов  $\text{Li}^+$ , формируемых молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , примыкающими к одному из слоев, ограничивающих межслоевое пространство, и атомами кислорода из состава слоя

Исследование ионообменных свойств образцов модифицированного бернессита подтвердило, что потери  $\text{Mn}$  из состава оксида марганца (III, IV) за один цикл могут достигать 43-70%. Они связаны как с частичным растворением примесных фаз, так и вызваны выделением в раствор ионов  $\text{Mn}^{2+}$  из состава основной фазы

Проведено модифицирование оксидов марганца (III, IV) при температурах 380°C и 480°C (в течении 6 часов). Результаты этих экспериментов рассмотрены с учетом изменения фазового состава исследованных образцов. Для иллюстрации ограничимся  $\text{Li}$ -формой бернессита (см рисунок 1)

При 380°C происходит аморфизация структуры бернессита. Но в составе образца начинает формироваться фаза шпинели, и появляются примесные фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и рамселлита. При 480°C формирование шпинельной фазы, в основном, завершается, но примесь фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (и, возможно,  $\beta\text{-MnO}_2$ ) сохраняется.

В  $\text{Na}$ - и  $\text{K}$ -формах бернессита под влиянием ионов-темплатов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ) превращение структуры при нагревании идет по другим путям образуются соответственно фазы  $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$  и  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  (криптомелан)

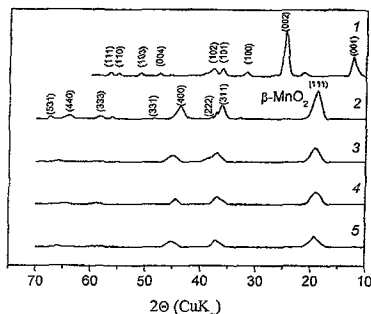
Образование шпинельной фазы благоприятно отражается на повышении селективности ионообменных материалов к ионам  $\text{Li}^+$ . Величина  $K_{\text{Li-Na}}$  возрастает в условиях эксперимента до 850-900. И, наоборот, образование фазы криптомелана приводит к понижению величины  $K_{\text{Li-Na}}$  до 14, что можно объяснить несоответствием размеров ионов  $\text{Li}^+$  и сечений каналов в структуре «2×2». Но одновременно с ростом селективности ионообменников со структурой шпинели к ионам  $\text{Li}^+$  возрастает их неустойчивость при циклировании в условиях ионного обмена. При обработке раствором 0.3M  $\text{HNO}_3$  шпинель теряет в первом цикле 13.6%  $\text{Mn}$ , а во втором – 5.3%  $\text{Mn}$ . Повышенные потери марганца в первом цикле отнесли к растворению примесных фаз. Но часть марганца выделяется в раствор из основной фазы.

Четвертая глава посвящена исследованию природы неустойчивости  $\text{Li}$ - $\text{Mn}$ -шпинели при ее работе в режиме повторяющихся циклов сорбции и десорбции ионов лития.

В качестве прекурсора выбран  $\text{K}$ -бернессит состава  $\text{K}_{1.00}\text{Mn}_{6.02}^{+3}\text{Mn}_{7.98}^{-4}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , который с помощью ионного обмена переведен в

L1-форму и термически обработан при 480°C (6 часов) Состав полученной шпинели  $(L_{1.00})[L_{1.0}Mn_{0.48}^{+3}Mn_{1.35}^{+4}]O_4$  Образец содержал примесную фазу  $\beta$ - $MnO_2$  Шпинель была подвергнута циклированию L1-форма  $\xrightarrow{H^+}$  H-форма  $\xrightarrow{Li^+}$  L1-форма  $\xrightarrow{H^+}$  H-форма  $\xrightarrow{Na^+}$  Na-форма Дифрактограммы образцов приведены на рисунке 2, а результаты исследования устойчивости шпинели при циклировании обобщены в таблице 1

Шпинель имела состав  $(L_{1.00})[L_{1.x}Mn_{2-x}]O_4$  при  $x=(0.12-0.15)$ , структура кубическая, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ , параметр  $a_0=8.22 \text{ \AA}$  Расчетная величина  $Li/Mn=0.63$ , что выше экспериментального значения 0.53 Следовательно, при формировании шпинели идет ее обогащение ионами  $Li^+$  в условиях образования без литиевых фаз



1 – бернесит (прекурсор), 2 – шпинель в L1-форме; 3 – шпинель в H-форме; 4 – шпинель в L1-форме (2 цикла), 5 – шпинель в H-форме (2 цикла)

Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов

Структура шпинели сохраняется при циклировании, но происходит постепенная ее аморфизация в последовательности роста числа циклов

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что в процессах десорбции и сорбции ионов  $Li^+$  на образцах шпинели состава  $(L_{1.00})[L_{1.x}Mn_{2-x}]O_4$  при  $0 < x < 0.33$  ионный обмен  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  сочетается с редокс-реакциями

диспропорционирования  $2Mn(III) \rightarrow Mn_{(p)}^{2+} + Mn(IV)$  (при десорбции ионов  $Li^+$  раствором кислоты) и  $4Mn(IV) \rightarrow 3Mn(III) + Mn_{(p)}^{7+} (MnO_4^-)$  (при сорбции ионов  $Li^+$ )

Таблица 1 – Состав и некоторые характеристики исследованных образцов бернесита и шпинели

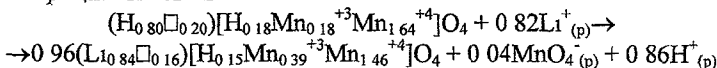
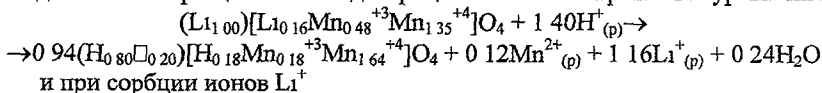
Формула	Экспериментальные величины				Расчетные величины				$a_0, \text{ \AA}$
	$Z_{Mn}$	M/Mn	OH/Mn	$\Delta Mn, \%$	$Z_{Mn}$	M/Mn	OH/Mn	$\Delta Mn, \%$	
1 $K_{1.00}Mn_{6.02}^{+3}Mn_{7.98}^{+4}O_{27} \cdot 9H_2O$	3.57	0.30	0.48 <sup>1</sup>	-	3.57	0.28	-	-	7.28 <sup>2</sup>
2 $(L_{1.00})[L_{1.0}Mn_{0.48}^{+3}Mn_{1.35}^{+4}]O_4$	3.74	0.53	-	-	3.74	0.63	-	-	8.22
3 $(H_{0.80}O_{20})[H_{0.18}Mn_{0.18}^{+3}Mn_{1.64}^{+4}]O_4$	3.86	<0.01	0.55	8.2	3.86	-	0.54	6.5	8.04
4 $(L_{1.04}O_{16})[H_{0.15}Mn_{0.39}^{+3}Mn_{1.46}^{+4}]O_4$	3.79	0.39	-	-	3.79	0.45	0.08	2.2	8.13
5 $(H_{0.77}O_{28})[H_{0.16}Mn_{0.24}^{+3}Mn_{1.60}^{+4}]O_4$	3.87	<0.01	-	3.9	3.87	-	0.48	2.6	8.03
6 $(Na_{0.44}H_{0.33}O_{24})[H_{0.14}Mn_{0.33}^{+3}Mn_{1.33}^{+4}]O_4$	3.82	0.22	0.27	-	3.82	0.24	0.25	1.6	8.11

Примечания 1) бернесит в H-форме, 2) для бернесита  $c_0$



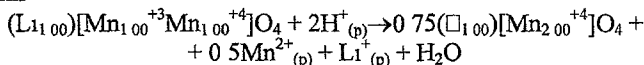
Интеркаляция протонов затрагивает тетраэдрические (8a) и октаэдрические (16d) позиции структуры шпинели, а повышение величины  $Z_{Mn}$  приводит к образованию вакансий □ в позициях 8a. Позиции 16d, занятые протонами, в повторном обмене с ионами  $Li^+$  не участвуют. Переход шпинели в Н-форму подтвержден результатами дифференциально-термического анализа. Протоны в структуре шпинели образуют ОН-группы, которые проявляются на ИК-спектре в форме полосы поглощения при ~ 900  $cm^{-1}$ .

Установлена корреляция между изменением величины  $Z_{Mn}$  и потерями Mn шпинелью при ее циклировании, причем в процессах десорбции ионов  $Li^+$  величина  $Z_{Mn}$  повышается, а в процессах сорбции — понижается. Для исследованного образца шпинели десорбция ионов  $Li^+$  выражается уравнением



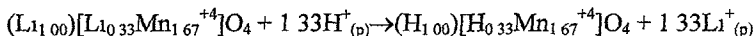
Таким образом, для образца шпинели с  $x=0.16$  в процессах десорбции и сорбции ионов  $Li^+$  сочетаются ионный обмен и редокс-реакции. Однако можно выделить составы шпинелей, для которых ионный обмен или редокс-реакция будут проявляться в «чистом» виде. Они характеризуются  $x=0$  и  $x=0.33$ .

Для образца с  $x=0$  процесс десорбции ионов  $Li^+$  выражается уравнением редокс-реакции



Продукт реакции —  $\lambda$ -(□)MnO<sub>2</sub>, он может сорбировать ионы  $Li^+$  только за счет редокс-реакции. При сорбции и десорбции ионов  $Li^+$  в раствор переходит часть ионов  $Mn^{2+}$  из состава шпинели.

Для образца  $x=0.33$  процесс десорбции протекает по механизму ионного обмена



В процессе сорбции ионов  $Li^+$  участвуют только протоны позиций 8a, что неизбежно приводит к падению величины обменной емкости  $E_L$ . Но процесс ионного обмена  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  не затрагивает ионы марганца. Поскольку шпинель данного состава включает только ионы  $Mn^{4+}$  и не содержит вакансий в позициях 8a, то реакция диспропорционирования не инициируется. Потери марганца шпинелью при  $x \rightarrow 0.33$  в процессах циклирования должны повышаться.

В целом полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что причины неустойчивости шпинелей при циклировании связаны с неоднородностью фазового состава ионообменных материалов и нестабильностью шпинелей широкого диапазона составов.

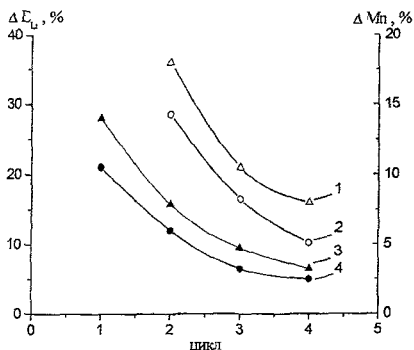
Результаты проведенного исследования позволили наметить основные пути повышения устойчивости шпинелей при циклировании в процессах ионного обмена. Они следующие:

- синтез шпинелей состава  $(L_{1-x}Mn_x)O_4$  при  $x \rightarrow 0,33$ ,
- замена части ионов  $Mn^{3+}$  в составе шпинелей ионами других элементов, не склонных к реакциям диспропорционирования в условиях ионного обмена и не проявляющих эффект Яна-Теллера,
- применение золь-гель метода при синтезе прекурсора (бернессита) с целью повышения фазовой однородности синтезированных материалов

В пятой главе приводятся и анализируются результаты экспериментов по повышению устойчивости ионообменников со структурой шпинели при циклировании

Была получена зависимость устойчивости шпинелей при циклировании от содержания в них ионов  $Li^+$ , т.е. отношения  $Li/Mn$ . С этой целью были синтезированы образцы прекурсора (бернессита) разного состава  $Li_{10,16}Mn_{2,42}O_4$ ,  $Z_{Mn}=3,24$ ,  $Li_{10,25}Mn_{2,33}O_4$ ,  $Z_{Mn}=3,33$ ,  $Li_{10,45}Mn_{2,23}O_4$ ,  $Z_{Mn}=3,39$ ,  $Li_{1,02}Mn_{1,98}O_4$ ,  $Z_{Mn}=3,65$  и  $Li_{1,15}Mn_{1,83}O_4$ ,  $Z_{Mn}=3,74$ . На их основе получены образцы шпинелей при  $480^\circ C$ . Как и следовало ожидать, исходные значения обменной емкости  $E_{Li}$  у разных образцов шпинелей неодинаковы. Неустойчивость образцов в циклах

описывается показателями  $\Delta E_{Li}$  – падение величины  $E_{Li}$  за цикл, %, и  $\Delta Mn$  – потеря  $Mn$  шпинелью за цикл, %. В первом цикле проводили только десорбцию ионов  $Li^+$  из состава шпинели и  $\Delta E_{Li}$  отсутствует у образцов с низкими отношениями  $Li/Mn$ . Величины  $\Delta E_{Li}$  и  $\Delta Mn$  оказались относительно небольшими, что связано, по-видимому, с низкими значениями  $E_{Li}$  и малым изменением  $Z_{Mn}$  в составе шпинелей при десорбции и сорбции ионов  $Li^+$ . Наиболее интересными представляются последние два образца, у которых отношение  $Li/Mn$  составляет 0,52 и 0,63. Образец с  $Li/Mn=0,63$  попадает в категорию шпинелей состава  $(Li_{1-x})[Li_xMn_{2-x}]O_4$ ,  $x=0,16$ . Значения  $\Delta E_{Li}$  и  $\Delta Mn$  для этих образцов



1 –  $\Delta E_{Li}$  (0,52); 2 –  $\Delta E_{Li}$  (0,63), 3 –  $\Delta Mn$  (0,52), 4 –  $\Delta Mn$  (0,63)

Рисунок 3 – Изменение  $\Delta E_{Li}$  (%) и  $\Delta Mn$  (%) при циклировании в зависимости от  $Li/Mn$

приведены на рисунке 3. Из сопоставления экспериментальных данных следует, что образец с  $Li/Mn=0,63$  оказался более устойчивым по сравнению с образцом –  $Li/Mn=0,52$ , по крайней мере, в первых трех циклах. Судя по

данным рентгенофазового анализа, в образце с  $L1/Mn=0.63$  меньше содержание примесных фаз. Имеет значение и понижение доли редокс-реакций при его циклировании в процессах ионного обмена. Однако повышение устойчивости шпинели при заполнении части ее позиций  $16d$  ионами  $Li^+$  оказалось меньше ожидаемого, что можно объяснить недостаточной стабильностью структуры в H-форме. Позиции  $16d$ , занятые протонами, не стабилизируются малыми по объему частицами, что ослабляет связи в структуре.

Следующим шагом на пути повышения устойчивости шпинелей при циклировании был синтез их образцов в системе  $Li-Mn-M-O$ , где  $M$  – ион допирующего элемента. При выборе ионов для допирования были приняты во внимание энергия стабилизации их октаэдрическим полем лигандов (ионы  $O^{2-}$ ), устойчивость к реакциям диспропорционирования в условиях ионного обмена и отсутствие эффекта Яна-Теллера. С учетом этих показателей были выбраны ионы  $Fe^{3+}$  и  $Ni^{2+}$ . С выбором ионов  $Ni^{2+}$  связывали также возможность понижения общего заряда катионов матрицы шпинели, что могло увеличить содержание ионов  $Li^+$  в структуре для поддержания ее электронейтральности. Содержание допирующих ионов в составе шпинели – 5 мол % и 12.5 мол %.

Состав синтезированных образцов шпинелей выражается формулами  $(Li_{1.53}Fe_{0.05}^{+2})[Fe_{0.05}^{+3}Mn_{1.95}^{+3.78}]O_4$ ,  $(Li_{0.46}Fe_{0.09}^{+2})[Fe_{0.13}^{+3}Mn_{1.87}^{+3.73}]O_4$  и  $(Li_{0.56}Mn_{0.03}^{+3})[Ni_{1.10}^{+2}Mn_{1.90}^{+3.76}]O_4$ ,  $(Li_{0.48}Mn_{0.08}^{+3})[Ni_{1.28}^{+2}Mn_{1.78}^{+3.89}]O_4$ . Формулы шпинелей составлены с учетом кристаллохимии шпинелей и результатами исследования соответствующих систем, изложенных в публикациях.

По ионообменным свойствам лучшими оказались образцы шпинели, допированной ионами  $Fe^{3+}$ , но и они уступали по устойчивости образцам шпинели без допирующих ионов с  $L1/Mn=0.63$ . Для повышения устойчивости важно было, по крайней мере, полностью заполнить позиции  $8a$  в структуре шпинели ионами  $Li^+$ . Для более детальных исследований были синтезированы образцы шпинелей, допированные ионами  $Fe^{3+}$ , состав которых выражается формулами  $(Li_{1.00})[Fe_{0.09}^{+3}Mn_{1.91}^{+3.52}]O_4$  и  $(Li_{0.98}Fe_{0.07}^{+2})[Fe_{0.15}^{+3}Mn_{1.85}^{+3.52}]O_4$ . Экспериментальные данные,

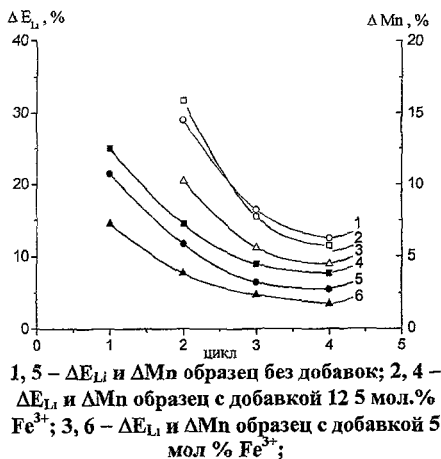


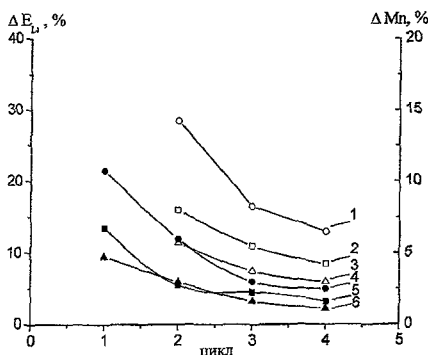
Рисунок 4 – Изменение  $\Delta E_{Li}$  (%) и  $\Delta Mn$  (%) при циклировании в зависимости от допирования шпинелей ионами  $Fe^{3+}$  ( $L1/Mn=0.63$ )

характеризующие устойчивость этих образцов в циклах, приведены на рисунке 4 Для удобства сравнения на рисунке приведены также значения  $\Delta E_L$  и  $\Delta Mn$  для образца шпинели, не содержащего допирующих ионов ( $L_1/Mn=0.63$ )

Введение 5 мол.%  $Fe^{3+}$  в состав шпинели ( $L_1/Mn=0.63$ ) существенно понизило падение величины  $E_L$  по сравнению с аналогичным образцом шпинели без ионов  $Fe^{3+}$ , а также в небольшой степени сократило потери Mn Подтверждается ожидание такого результата за счет замещения части ионов  $Mn^{3+}$  в составе шпинели более стабильными ионами  $Fe^{3+}$  Однако введение в шпинель ионов  $Fe^{3+}$  в количестве 12.5 мол.% привело к понижению устойчивости ионообменника при циклировании

Золь-гель метод применен при синтезе образцов шпинелей ( $L_1/Mn=0.63$ ) как без добавок, так и с добавкой 5 мол.% Fe Синтез проводился согласно схеме  $KMnO_4 + C_4H_4O_4$  (maleиновая кислота)  $\rightarrow$  монолитный гель  $\rightarrow$  сушка на воздухе  $\rightarrow$  декрипитация  $\rightarrow$  насыщение ионами  $Li^+$  (из 0.2M  $LiOH$ )  $\rightarrow$  сушка при  $105^\circ C$   $\rightarrow$  термическое модифицирование при  $480^\circ C$  Получен гранулированный материал, отличающийся повышенной механической прочностью Показатели, характеризующие устойчивость образцов шпинелей без добавок и с добавкой 5 мол.% Fe при их циклировании, приведены на рисунке 5

Для образцов шпинелей, полученных с использованием золь-гель метода



1, 4 –  $\Delta E_L$  и  $\Delta Mn$  образец без добавок (осаждение); 2, 5 –  $\Delta E_L$  и  $\Delta Mn$  образец без добавок (золь-гель); 3, 6 –  $\Delta E_L$  и  $\Delta Mn$  образец с добавкой 5 мол.% Fe (золь-гель)

Рисунок 5 – Изменение  $\Delta E_L$  (%) и  $\Delta Mn$  (%) при циклировании в зависимости от применения золь-гель метода при синтезе прекурсора

обнаружено снижение потерь  $\Delta E_L$  и  $\Delta Mn$ , прежде всего, в первом цикле работы ионообменников В последующих циклах показатели устойчивости сближаются с теми, которые установлены для аналогичных образцов, полученных методом осаждения Это можно объяснить большей гомогенностью прекурсора и однофазностью ионообменного материала, синтезированного с использованием золь-гель метода.

Результаты проведенного исследования позволили получить образцы шпинелей, которые обладают улучшенными свойствами, такими как обменная емкость, селективность к ионам  $Li^+$  и устойчивость при циклировании в процессах ионного обмена Эти сведения суммированы в таблице 2

Таблица 2 – Общая характеристика некоторых образцов ионообменников на основе шпинелей, синтезированных с учетом рекомендаций на основе проведенного исследования

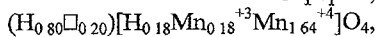
Формула	Метод синтеза	$E_{Li}$ , мольLi/мольMn	$K_{Li-Na}$	$\Delta E_{Li}$ , %	$\Delta Mn$ , %
$(Li_{1.00})[Li_{0.16}Mn_{0.48}^{+3}Mn_{1.35}^{+4}]O_4$	осаждение	0.37	870	12.5	2.6
$(Li_{1.00})[Fe_{0.09}^{+3}Mn_{1.91}^{+3.52}]O_4$	осаждение	0.41	950	9.2	1.6
$(Li_{1.00})[Li_{0.15}Mn_{0.48}^{+3}Mn_{1.37}^{+4}]O_4$	золь-гель	0.44	694	9.0	2.0
$(Li_{1.00})[Fe_{0.10}^{+3}Mn_{1.90}^{+3.33}]O_4$	золь-гель	0.55	770	6.0	1.6

Примечания: сорбция ионов  $Li^+$  из 0.01M LiOH, определение  $K_{Li-Na}$  при  $Li^+ Na^+=1.50$ ,  $E_{Li}$  – для 1-го рабочего цикла,  $K_{Li-Na}$ ,  $\Delta E_{Li}$ ,  $\Delta Mn$  – по результатам 4-го цикла

Наиболее высокие потери  $E_{Li}$  и марганца из состава шпинели остаются в первом цикле, однако применение золь-гель метода при синтезе прекурсора (бернессита) позволяет минимизировать эти потери. При выходе ионообменников на «рабочий» режим величины  $\Delta E_{Li}$  и  $\Delta Mn$  становятся относительно небольшими, но потери сохраняются, что можно объяснить вкладом редокс-реакций в процессы сорбции и десорбции ионов  $Li^+$ .

Образцы шпинелей, синтезированных с использованием золь-гель метода, показали некоторое снижение величин  $K_{Li-Na}$  по сравнению с образцами, полученными осаждением. Этот результат объяснен уменьшением размеров кристаллитов в условиях золь-гель процесса.

В шестой главе изложены результаты исследования кинетики сорбции ионов  $Li^+$  ионообменником на основе Li-Mn-шпинели. В эксперименте использовали шпинель в Н-форме,



полученную с использованием метода осаждения. При изучении кинетики основывались на практически эквивалентном обмене  $Li^+ \leftrightarrow H^+$ , и регистрацию обмена проводили по ионам  $H^+$ . Гранулы ионообменника в виде узких размерных фракций получали методом отсева. Получен целый ряд кинетических зависимостей. В качестве примера на рисунке 6 приведены кинетические кривые сорбции лития ионообменником в

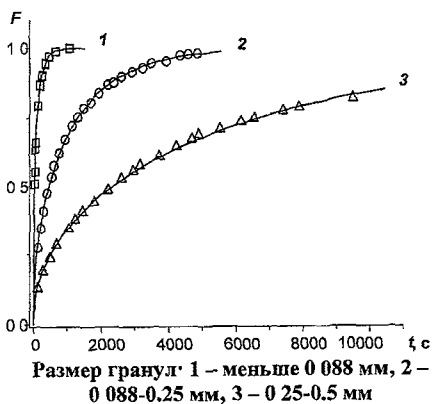


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции лития катионом в зависимости от размеров гранул

зависимости от размера гранул

Концентрационные зависимости для

коэффициента взаимодиффузии в грануле и коэффициента внешней диффузии определяли, исходя из уравнения Нернста-Планка, дополненного уравнениями электронной нейтральности и отсутствия электрического тока

Кинетические эксперименты показали, прежде всего, что стадия диффузии ионов внутрь кристаллитов шпинели (размеры кристаллитов порядка 5 нм – оценка по результатам РФА с использованием уравнения Шеррера) протекает с высокой скоростью и не является лимитирующей стадией процесса массопереноса. Кинетика ионного обмена определяется, в основном, диффузией в порах гранул. Обнаружена особая роль поверхностного слоя кристаллитов при протекании поверхностной диффузии обменивающихся ионов. При определенных условиях, например при низких концентрациях ионов  $\text{Li}^+$  во внешнем растворе, на скорость процесса начинает влиять внешняя диффузия.

Седьмая глава посвящена рассмотрению результатов испытаний образцов ионообменников на основе шпинелей в динамических и статических условиях ионообменной сорбции лития. Для описания динамики ионного обмена применена модель фронтальной динамики с внутридиффузионной кинетикой.

Эксперименты в динамических условиях подтвердили приемлемую для практических целей устойчивость гранулированных ионообменников на основе  $\text{Li-Mn}$ -шпинелей. Обнаружено влияние на динамику сорбции лития ионов натрия, которые в обычной практике выступают как взаимно конкурирующие. Этот эффект объяснен насыщением поверхностного слоя кристаллитов ионами  $\text{Na}^+$ , а процесс обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  энергетически более выгоден, чем обмен  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ . Присутствие ионов  $\text{Na}^+$  в поверхностном слое кристаллитов интенсифицирует сток ионов  $\text{Li}^+$  внутрь ядер кристаллитов.

Испытания образцов ионообменников в статических условиях показали, что их ионообменные свойства лучше сохраняются при циклировании. Поскольку ТЖ составляет 150-1100, в системе не происходит резких колебаний концентраций реагентов в процессах ионного обмена.

Успешно проведены испытания неорганического ионообменника состава  $(\text{Li}_{1-0.0x})[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]_2\text{O}_4$ , где  $0 < x < 0.2$  при извлечении лития из раствора сложного состава, г/л:  $\text{Li}^+ - 0.02$ ,  $\text{Na}^+ - 79.50$ ,  $\text{K}^+ - 2.08$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 2.50$ ,  $\text{Mg}^{2+} - 3.36$ ,  $\text{Cl}^- - 138.81$  при ионном отношении  $\text{Li}^+/\text{Na}^+ = 1/1200$ . Использовали колонку 35 см  $\times$  0.375 см<sup>2</sup>, скорость пропускания раствора – 20 колоночных объемов в час. Десорбцию осуществляли 0.3М  $\text{HNO}_3$ . Проведено четыре цикла сорбции и десорбции лития. При обменной емкости по литию – 0.25 моль  $\text{Li}^+$ /моль  $\text{Mn}$ , достигнут коэффициент разделения  $K_{\text{Li-Na}}$  равный  $4 \cdot 10^5$ . Степень извлечения лития – более 90%. Потери марганца составили 0.55-0.70% за цикл.

## ВЫВОДЫ

1 На основе оксидов марганца (III, IV) в системе Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O осуществлен синтез бернессита, его термическое модифицирование и темплатный синтез соединений с туннельными типами структуры Показано, что оксиды марганца (III, IV), включая те из них, которые имеют структуры слоистого и туннельного типа с большими сечениями каналов «2×2», проявляют в той или иной степени селективность к ионам Li<sup>+</sup> Это объяснено присутствием в их составе доменов структур с каналами малых сечений «1×2» Наибольшей селективностью к ионам Li<sup>+</sup> обладают структуры шпинельного типа

2 Для шпинелей состава (L<sub>1-x</sub>)[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> (x<1) и (L<sub>1+x</sub>)[Mn<sub>2-x</sub>]O<sub>4</sub> (0<x<0.33) проанализирован механизм процессов сорбции и десорбции ионов Li<sup>+</sup> и выявлены причины неустойчивости образцов шпинелей в циклическом режиме ионного обмена Установлено, что потери Mn из состава шпинелей связаны с процессами диспропорционирования марганца в шпинели  $2\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn}_{(p)}^{2+} + \text{Mn(IV)}$  (при десорбции раствором кислоты) и  $4\text{Mn(IV)} \rightarrow 3\text{Mn(III)} + \text{Mn}_{(p)}^{7+}$  (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (при сорбции ионов Li<sup>+</sup>) Установлена зависимость между изменением средней степени окисления марганца  $Z_{Mn}$  в составе шпинели и количеством Mn, переходящим в раствор

3 Предложены и экспериментально проверены пути повышения устойчивости оксидов марганца (III, IV) при их циклировании в процессе ионного обмена Наиболее устойчивыми оказались образцы шпинелей с полным заполнением тетраэдрических позиций ионами Li<sup>+</sup> Исследование ионообменных свойств допированных шпинелей в системе L<sub>1</sub>-Mn-M-O, позволило выявить более устойчивый образец шпинели с частичным замещением ионов Mn<sup>3+</sup> в ее составе ионами Fe<sup>3+</sup> (5 мол %) Ионы Fe<sup>3+</sup> не склонны к реакциям диспропорционирования в условиях ионного обмена и не проявляют эффект Яна-Теллера Дополнительная устойчивость образцов шпинели достигнута за счет использования золь-гель метода при синтезе прекурсора (бернессита)

4 Определены сорбционно-кинетические характеристики образцов ионообменников на основе L<sub>1</sub>-Mn-шпинели с малым размером кристаллитов (порядка 5 нм) Установлено, что сток ионов Li<sup>+</sup> внутрь кристаллитов не является лимитирующей стадией процесса сорбции Разрыхленная структура поверхностного слоя кристаллитов, с одной стороны, способствует поверхностной диффузии ионов и ускоряет процесс сорбции ионов Li<sup>+</sup>, но, с другой, позволяет ионам Na<sup>+</sup> накапливаться в поверхностном слое, что объясняет способность шпинельной фазы частично сорбировать ионы крупных размеров

5 Результаты испытания образцов ионообменника со структурой шпинели в динамических и статических условиях подтвердили их высокие

сорбционно-кинетические характеристики. При этом был установлен положительный эффект избытка ионов  $\text{Na}^+$  на сорбцию ионов  $\text{Li}^+$ , что объяснено энергетически более выгодным процессом ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  в поверхностном слое кристаллитов по сравнению с обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Саенко ЕВ, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Синтез литий-марганцевых шпинелей / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2000 – С 59-60
2. Саенко Е.В, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Литий-марганцевая шпинель в Н-форме и ее сорбционные свойства / Тезисы докладов областной научной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Молодежная наука Прикамья-2002» – Пермь – 2002 – С 92-93
3. Саенко ЕВ, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Исследование ионообменных свойств литий-марганцевой шпинели в Н-форме / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2002 – С 42-43
4. Саенко ЕВ, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Ионообменные свойства литий-марганцевой шпинели в Н-форме / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2003 – С 71-72
5. Саенко ЕВ, Колышкин АС, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Исследование кинетики ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  литий-марганцевой шпинели // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале сборник научных трудов – Пермь, ПГТУ, 2003 – Т 1 – С 80-86
6. Саенко ЕВ, Колышкин АС, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Исследование свойств сорбента на основе литий-марганцевой шпинели в циклах сорбции-десорбции // Молодежная наука Прикамья-2004 сборник научных трудов – Пермь, ПГТУ, 2004 – С 63-70
7. Саенко ЕВ, Колышкин АС, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Синтез, структура и свойства сорбента на основе литий-марганцевой шпинели / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2004 – С 25
8. Колышкин АС, Саенко ЕВ, Леонтьева ГВ, Вольхин ВВ Кинетика ионного обмена на оксиде марганца (III, IV) со структурой типа литий-марганцевой шпинели // Актуальные проблемы современной науки Труды 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов Естественные науки Часть 8 Химия Физическая химия – Самара, 2004 – С 27-29



9 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В Синтез и исследование свойств сорбентов со структурой типа шпинели / Тезисы докладов XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург – 2004 – С 133-132

10 Саенко Е В, Колышкин А С, Леонтьева Г В, Вольхин В В Математическое описание кинетики ионного обмена  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  на литий-марганцевой шпинели / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2005 – С 52-53

11 Колышкин А С, Саенко Е В, Нагорный О В, Вольхин В В Кинетика ионного обмена на неорганическом катионите со структурой типа литий-марганцевой шпинели // Журнал физической химии – 2005 – Т 75, – № 3 – С 552-556

12 Саенко Е В, Колышкин А С, Леонтьева Г В, Вольхин В В Кинетика ионного обмена на неорганическом катионите со структурой типа литий-марганцевой шпинели // Материалы X Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» – Москва – 2005 – С 71

13 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В Ионообменные свойства литий-марганцевых шпинелей // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале сборник научных трудов – Пермь, ПГТУ, 2005 – Т 1 – С 3-10

14 Саенко Е В., Леонтьева Г В, Вольхин В В Сорбционная очистка от стронция природной воды, формирующейся в районе месторождения стронциевого сырья / Тезисы докладов международной научной конференции «Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов» – Пермь, ПГТУ, 2005 – С 203-204

15 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В Исследование сорбционных свойств неорганических сорбентов на основе оксидов марганца по отношению к ионам стронция / Тезисы докладов областной конференции молодых ученых и студентов «Химия и экология» – Пермь – 2006 – С 29-30

16 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В Ионообменные свойства катионита со структурой литий-марганцевой шпинели / Тезисы докладов всероссийской конференции «Техническая химия Достижения и перспективы» – Пермь – 2006 – С 375-377

17 Саенко Е В, Колышкин А С, Леонтьева Г В, Вольхин В В Исследование свойств катионита со структурой типа шпинели // Молодежная наука Прикамья-2006 сборник научных трудов – Пермь, ПГТУ, 2006 – С 175-182

18 Саенко Е В, Колышкин А С, Леонтьева Г В, Вольхин В В Синтез и свойства сорбента со структурой шпинели, селективного к ионам лития // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ – № 4 (75) – Екатеринбург – 2006 – С 154-156

19 Саенко Е В, Кольшхин А С, Вольхин В В Динамика трехкомпонентного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели // Журнал физической химии – 2007 – Т 81, – № 2 – С 315-319

20 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В, Кольшхин А С Изменение состава и свойств литий-марганцевой шпинели при ее функционировании в циклическом режиме сорбции и десорбции ионов лития // Журнал неорганической химии – 2007 – Т 52, – № 8 – С 1-6

21 Саенко Е В Исследование ионообменных свойств оксигидроксидов марганца со структурой бернессита // Материалы XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» – Москва – МГУ – 2007 – С 384

22 Саенко Е В, Леонтьева Г В, Вольхин В В Синтез и исследование свойств сорбента со структурой типа шпинели, селективного к ионам лития / Тезисы докладов всероссийской конференции лауреатов Международного благотворительного фонда им К И Замаева «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» – Новосибирск – 2007 – С 135

---

Подписано в печать 20 09 07 Формат 60X90/16  
Набор компьютерный Тираж 100 экз  
Объем 1,00 уч-изд п л Заказ № 1277/2007

---

Издательство  
Пермского государственного технического университета  
614600, г Пермь, Комсомольский пр , 29, к 113  
тел (342) 219-80-33