

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**УДК 543.54; 544.72; 546  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>Поступило в редакцию 12.05.2023  
Received 12.05.2023**Член-корреспондент А. И. Иванец, Е. С. Бичёва, В. Г. Прозорович, Т. Ф. Кузнецова***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА АДсорбЕНТОВ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  И  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$** 

**Аннотация.** С использованием твердофазного, гидротермального и золь-гель методов синтеза получены адсорбенты на основе двойных оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Изучено влияние условий синтеза образцов на их фазовый состав, морфологию поверхности, текстуру и адсорбционные свойства. Установлено, что в результате реакций твердофазного синтеза, инициированных нагреванием при 700 и 800 °С, получают однофазные оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , значения параметра  $a$  кристаллической решетки которых близки к справочным данным и составляют 8,289 и 5,026 Å соответственно. Образцы имеют макромезопористую текстуру и обладают низкими значениями удельной поверхности (8 и 9 м<sup>2</sup>/г) и объема мезопор (0,01 и 0,02 см<sup>3</sup>/г). Адсорбционная емкость полученных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  достигает 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно. Полученные оксиды представляют интерес для дальнейшего исследования в качестве селективных адсорбентов ионов  $\text{Li}^+$ .

**Ключевые слова:** литий, селективные адсорбенты лития, оксиды лития-титана, фазовый состав, текстура

**Для цитирования.** Исследование закономерностей синтеза адсорбентов на основе оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  / А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 118–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>

**Corresponding Member Andrei I. Ivanets, Ekaterina S. Bicheva, Vladimir G. Prozorovich, Tatyana F. Kouznetsova***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***STUDYING THE SYNTHESIS REGULARITIES OF ADSORBENTS BASED  
ON THE OXIDES  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  AND  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$** 

**Abstract.** Using solid-phase, hydrothermal and sol-gel synthesis methods, adsorbents based on double oxides  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  were obtained. The influence of the synthesis conditions of samples on their phase composition, surface morphology, texture and adsorption properties was studied. It has been established that as a result of solid-phase synthesis reactions initiated by heating at 700 and 800 °C, single-phase oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  are obtained, the values of the parameter  $a$  of the crystal lattice of which are close to the reference data and are 8.289 and 5.026 Å, respectively. The samples have a macromesoporous texture and have a low specific surface area (8 and 9 m<sup>2</sup>/g) and a mesopore volume (0.01 and 0.02 cm<sup>3</sup>/g). The adsorption capacity of the obtained oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  reaches 7.9 and 6.3 mmol/g, respectively. The obtained oxides are of interest for further research as selective adsorbents of  $\text{Li}^+$  ions.

**Keywords:** lithium, selective lithium adsorbents, lithium titanium oxides, phase composition, texture

**For citation.** Ivanets A. I., Bicheva E. S., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. Studying the synthesis regularities of adsorbents based on the oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 118–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>

**Введение.** Перспективным направлением добычи лития является извлечение его из морской воды и гидротермальных рассолов. Металлооксидные адсорбенты относятся к высокоэффективным материалам для извлечения лития. Большое внимание привлекают ионообменники на основе двойных оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Данные адсорбенты не требуют сложного и много-

ступенчатого синтеза, обладают стабильной структурой вследствие высокой прочности связи Ti–O, устойчивостью в кислой среде (при  $\text{pH} \approx 1,5$ ) и высокой адсорбционной емкостью относительно ионов  $\text{Li}^+$  (до 78 мг/г) [1].

Двойной оксид  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  имеет структуру шпинели пространственной группы  $Fd3m$  [2], в которой позиции  $8a$  занимают ионы лития, а положения  $16d$  являются общими для ионов лития и титана в соотношении 1 : 5. Двойной оксид  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  кристаллизуется в моноклинную структуру пространственной группы  $C2/c$  [3]. Для получения оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  применяют различные методы, включая гидролиз *in situ* [4], твердофазный, гидротермальный [5] и золь-гель синтез [6]. Существенным недостатком названных методов является сложность регулирования не только химического состава и кристаллической структуры получаемых оксидов, но и их текстурных характеристик и морфологии.

В [3–6] изучен синтез двойного оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  методом неводного сверхкритического синтеза без процесса отжига. Помимо того, что данный способ требует особых условий, таких как инертная атмосфера, высокие температура и давление, получаемые образцы наряду с оксидом  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  содержат до 20 мас.% примесного оксида титана (IV), который при последующей термообработке превращается в двойной оксид  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  [7]. Достаточно просто получают литиево-титановые оксиды методом горения растворов, однако при этом в продуктах синтеза также идентифицируется значительное количество исходного прекурсора  $\text{TiO}_2$  (от 10 до 40 мас.%) [8]. Гидротермальный синтез позволяет получать однофазные оксиды с минимальным содержанием примесей, но низкий выход продукта не позволяет масштабировать данный процесс. Твердофазный синтез двойных оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  осуществляют путем спекания порошков при достаточно высоких температурах, что вследствие длительного отжига может приводить к потере лития и разложению целевых оксидов [9; 10].

Таким образом, представляется актуальным установление закономерностей синтеза оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в зависимости от метода получения и температуры прокаливания, что обуславливает возможность разработки на их основе эффективных селективных адсорбентов ионов  $\text{Li}^+$  с заданными физико-химическими и адсорбционными свойствами.

**Экспериментальная часть.** Для получения двойных оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  использовали оксид титана (IV) в модификации рутила, карбонат лития, гидроксид лития, нитрат лития и глицин. Все химические реактивы («5 океанов», Беларусь) были классификации «х. ч.».

При твердофазном синтезе двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  карбонат лития и оксид титана (IV) смешивали в молярных соотношениях  $n(\text{Li}_2\text{CO}_3) : n(\text{TiO}_2) = 2 : 5$  и  $1 : 2$  соответственно. Полученную однородную смесь спрессовывали в цилиндрические таблетки высотой 10 мм и диаметром 19 мм при давлении 12 Н/см<sup>2</sup>, после чего прокаливали в течение 5 ч в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) на воздухе при температуре 700–900 °С.

При гидротермальном синтезе двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  гидроксид лития растворяли в 120 мл дистиллированной воды, в раствор вносили оксид титана (IV) в молярных соотношениях  $n(\text{LiOH}) : n(\text{TiO}_2) = 4 : 5$  и  $2 : 1$  соответственно. Полученную смесь помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 200 мл и выдерживали в течение 10 ч при 160 °С. Образовавшийся осадок многократно промывали дистиллированной водой и сушили в течение 5 ч при 70 °С в воздушном стерилизаторе ГП-40-3 (Витязь, Беларусь). Полученные порошки прокаливали в воздушной атмосфере при температуре 700–900 °С.

Золь-гель синтез оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  осуществляли методом осаждения из раствора нитрата лития, в который вносили оксид титана (IV) и глицин в молярных соотношениях  $n(\text{LiNO}_3) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 4 : 5 : 2$  и  $2 : 1 : 1$  соответственно. Полученную смесь перемешивали и упаривали на магнитной мешалке Yellow Mag HS 7 (ИКА, Германия) в течение 10 мин при 350 °С до образования вязкого геля. Дальнейшее нагревание гелеобразной массы свыше 400 °С приводило к ее самовоспламенению. Полученные образцы прокаливали в воздушной атмосфере при температуре 700–900 °С.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале температур 20–1000 °С в потоке аргона. Масса навески составляла 50 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Регистрацию дифрактограмм проводили в интервале  $2\Theta = 10\text{--}75^\circ$ . Для идентификации кристаллических фаз использовали программу Match! версия 3.13 (Crystal Impact GbR, Германия) и базу данных COD\_20211214 (ICDD PDF-2).

Расчет средних размеров кристаллитов ( $d$ , нм), параметра кристаллической решетки ( $a$ ,  $\text{Å}$ ), объема элементарной ячейки ( $V$ ,  $\text{Å}^3$ ) осуществляли по уравнениям Вульфа–Брэгга и Шеррера:

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

где  $n$  – порядок дифракционного максимума;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\Theta$  – угол дифракции, рад;

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

где  $K$  – постоянная Шеррера;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте;  $\Theta$  – угол дифракции, рад.

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

Адсорбционные и текстурные свойства двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность определяли методом БЭТ ( $A_{\text{БЭТ}}$ ). Методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН) рассчитывали десорбционный объем мезопор ( $V_{\text{ВЖН des}}$ ) и десорбционный средний диаметр мезопор ( $D_{\text{ВЖН des}}$ ). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $133,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO (Германия).

Сорбционные свойства полученных образцов изучали в статических условиях при  $V / m = 250 \text{ см}^3/\text{г}$  с использованием модельного раствора лития ( $C(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ г/л}$ ,  $\text{pH} = 12,0$ ).

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

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

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

где  $C_0$  и  $C_{\text{eq}}$  (мг/л) – исходная и равновесная концентрация ионов  $\text{Li}^+$ ;  $V$  (л) – объем модельного раствора;  $m$  (г) – масса навески адсорбента.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно термоаналитическим данным образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученного твердофазным методом, нагревание реагентной смеси сопровождается эндотермическими эффектами, связанными, во-первых, с удалением физически адсорбированной воды в интервале температур до  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (потеря массы  $2,55 \%$ ), во-вторых, с разложением карбонатных прекурсоров при  $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  (потеря массы  $11,95 \%$ ) и, в-третьих, с формированием Li–Ti шпинели при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1, а). ДТА–ТГ-кривые прекурсоров  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученных гидротермальным методом, существенно отличаются от анализа термохимических процессов продуктов твердофазного синтеза. Так, на ТГ-кривой образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (рис. 1, с) в интервале  $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  присутствуют две ступени незначительного изменения массы образца от  $0,82$  до  $1,27 \text{ мас.}\%$ . Данные процессы обусловлены удалением физически и химически связанной воды при нагревании до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эндотермический эффект при  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  относится к образованию шпинели. На ТГ-кривой образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученного золь-гель методом, в интервале  $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  присутствуют три эндоэффекта с потерей массы образца от  $0,43$  до  $1,74 \%$  (рис. 1, с). Наблюдаемые изменения массы обусловлены удалением физически и химически связанной воды до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также разложением

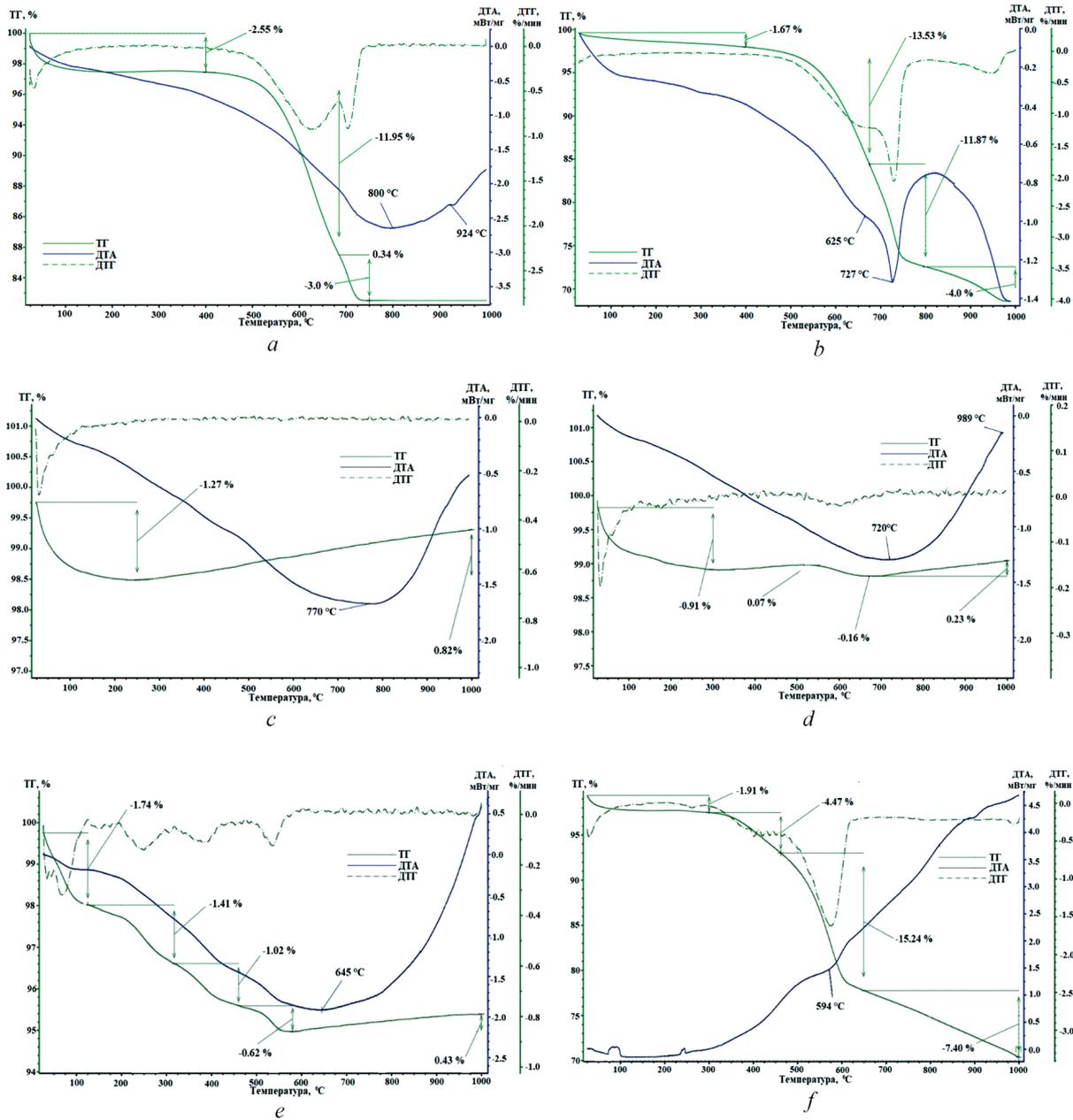


Рис. 1. Дериватограммы оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a, c, e) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b, d, f), полученных твердофазным (a, b), гидротермальным (c, d) и золь-гель (e, f) методами

Fig. 1. Derivatograms of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a, c, e) and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b, d, f) oxides obtained by solid-phase (a, b), hydrothermal (c, d) and sol-gel (e, f) methods

нитратного прекурсора  $\text{LiNO}_3$  при 575 °C и глицина при 290 °C. Эндотермический эффект при 645 °C относится к образованию шпинельной структуры.

В ходе синтеза образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  твердофазным методом (рис. 1, b) термохимический процесс происходит с некоторым смещением соответствующих максимумов эндотермических эффектов при 300, 625 и 727 °C. Одновременно увеличивается потеря массы образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , что обусловлено составом исходной смеси карбоната лития и оксида титана (IV). Образование структуры шпинели происходит при 727 °C. На ТГ-кривой двойного оксида  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученного методом гидротермального синтеза (рис. 1, d), обнаруживается потеря массы от 0,16 до 0,91 мас.% в интервале температур 25–1000 °C, при этом удаляется физически и химически связанная вода. Фаза шпинели формируется при температуре 700 °C. Для образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (рис. 1, f) ТГ-кривая

свидетельствует о потере массы от 1,91 до 15,24 мас.% в интервале температур 25–1000 °С. Данные эндотермические эффекты обусловлены удалением физически и химически связанной воды, разложением глицина при 290 °С (потеря массы 1,91 %) и нитрата лития при 650 °С (потеря массы 15,24 %). Образование структуры шпинели происходит при 645 °С.

Анализ данных РФА показывает, что фазы двойных оксидов лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  образуются в результате твердофазного синтеза при температуре спекания 800 °С, о чем свидетельствуют интенсивные дифракционные пики при  $2\Theta^\circ$  с соответствующими индексами Миллера – 17 (111), 36 (310), 44 (311), 47 (400), 58 (331), 64,5 (511) и 66 (400) для структуры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а также при  $2\Theta$  с индексами 14,5 (002), 33 (110), 42 (131), 46 (133), 53,5 (204), 56,5 (006), 62 (206) и 66,5 (062) для оксида  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . На рентгенограммах образцов, полученных гидротермальным и золь-гель методами, присутствуют примесные фазы  $\text{TiO}_2$  в полиморфной модификации рутила. Данное обстоятельство обусловлено частично непрореагировавшим прекурсором (рис. 2). Для образцов титаната лития, полученных при 700 °С, наличие дифракционных пиков (111), (310), (311), (400) и (511) при  $2\Theta = 14, 25, 35, \text{ и } 50^\circ$  индицирует фазу  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , однако в образце, полученном твердофазным методом, фиксируется 12 мас.%  $\text{TiO}_2$ . Образцы, полученные путем гидротермального и золь-гель синтеза, содержат 18 и 26 мас.%  $\text{TiO}_2$ . Низкая интенсивность основных пиков указывает на низкую окристаллизованность структуры.

Похожие закономерности термических превращений наблюдаются при анализе рентгеновских дифрактограмм образцов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (рис. 2, *b*). В образце, полученном твердофазным методом, содержится 8 мас.%  $\text{TiO}_2$ , в образцах, полученных гидротермальным и золь-гель синтезом, – до 13 и 24 мас.% соответственно. Данные характеристики обусловлены низкой температурой спекания образцов в воздушной атмосфере, а также инертностью оксида титана (IV) в рутильной модификации.

Для образцов Li–Ti шпинели, полученных при 900 °С, наличие дифракционных пиков (111), (310), (311), (400) и (511) при  $2\Theta = 15, 23, 35, 43 \text{ и } 53^\circ$  доказывает образование фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , однако в некоторых образцах идентифицируется фаза непрореагировавшего прекурсора. Так, в двойном оксиде  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученном твердофазным методом, присутствие  $\text{TiO}_2$  не идентифицируется,

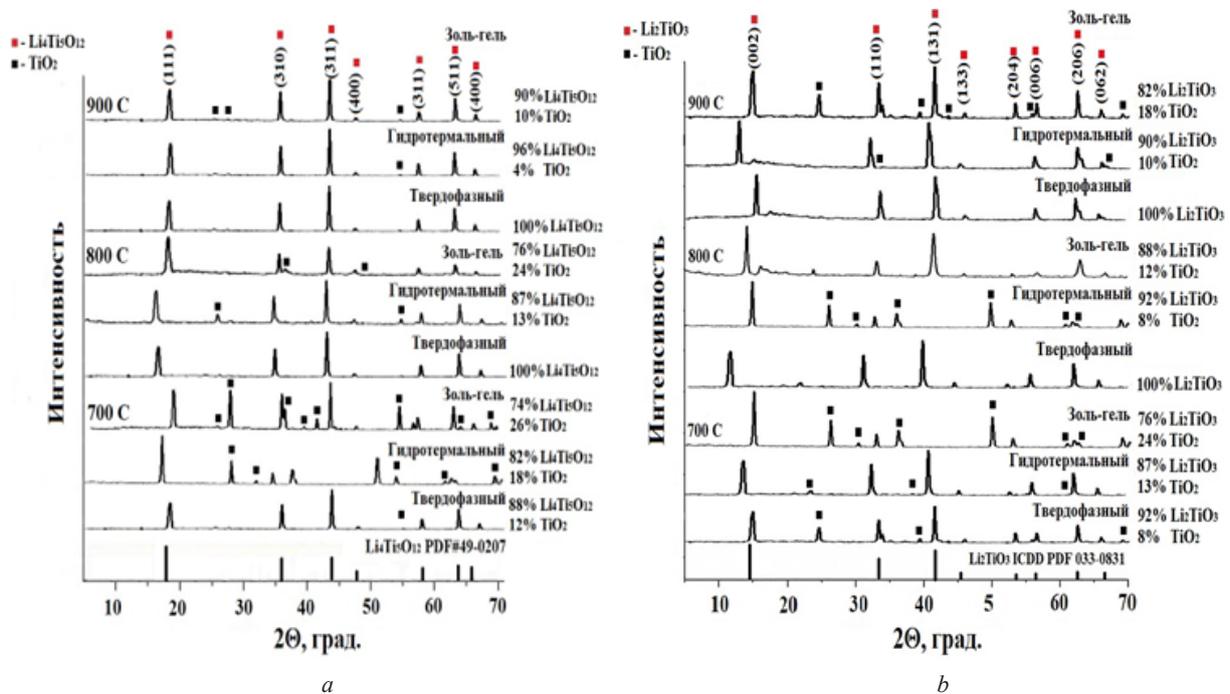


Рис. 2. Рентгенограммы образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (*a*) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (*b*), полученных различными методами при температуре прокалывания 700–900 °С

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (*a*) and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (*b*) obtained by various methods at a calcination temperature of 700–900 °С

а при гидротермальном и золь-гель синтезе фиксируется примесь  $\text{TiO}_2$  концентрацией 4 и 10 мас.% соответственно. В образце  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученном твердофазным методом, примесные фазы  $\text{TiO}_2$  не регистрируются, а в образцах, сформированных гидротермальным или золь-гель методами, содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 10 и 18 мас.% соответственно.

Параметр элементарной ячейки  $a$  двойного оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  изменяется в диапазоне от 7,737 до 8,401 Å, что соответствует справочному значению 8,358 Å. Похожие закономерности наблюдаются для  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , справочное значение параметра элементарной ячейки которого составляет 5,027 Å. Приведенные в табл. 1 размеры элементарной ячейки структуры  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  находятся в диапазоне от 4,715 до 5,288 Å, что свидетельствует о получении многофазных продуктов. Объем ячейки незначительно изменяется в зависимости от способа формирования структуры. Так, наибольший объем ячейки,  $V = 592,9 \text{ \AA}^3$ , зафиксирован в структуре  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученной твердофазным методом при 900 °С, наименьший, равный  $V=162,3 \text{ \AA}^3$ , – для образца, прокаленного при 700 °С. Данное обстоятельство обусловлено различиями в температурах спекания. Для образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученного твердофазным способом при 900 °С, максимальный объем ячейки составляет  $136,6 \text{ \AA}^3$ , а минимальный –  $127,0 \text{ \AA}^3$ .

Т а б л и ц а 1. Параметры кристаллической структуры двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученных различными методами

Table 1. Parameters of the crystal structure of double oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  obtained by various methods

Метод синтеза Synthesis method	Образец Sample	Температура прокаливания, °С Calcination temperature, °C	Параметры кристаллической структуры Crystal structure parameters		
			$d$ , нм	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
Твердофазный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	26,5	7,822	478,6
		800	26,6	8,289	569,7
		900	26,5	8,401	592,9
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	700	26,8	5,539	169,9
		800	23,9	5,027	127,0
		900	27,0	5,026	136,6
Гидротермальный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	26,5	7,731	462,1
		800	26,4	8,762	672,7
		900	26,4	8,031	517,9
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	700	27,1	4,859	114,7
		800	23,7	5,610	176,6
		900	23,7	4,957	121,8
Золь-гель	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	25,5	5,455	162,3
		800	23,4	7,906	494,4
		900	23,4	8,283	568,3
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	700	27,2	4,715	104,8
		800	23,4	5,252	144,9
		900	23,4	8,283	147,8

С увеличением температуры синтеза образцов расчет параметров кристаллической структуры усложняется, что обусловлено протеканием параллельных процессов формирования двойных оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и их кристаллизацией. В зависимости от метода синтеза титанатов лития размеры кристаллитов изменяются в диапазоне от 25,5 до 26,4 нм у двойного оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и от 26,5 до 27,0 нм у двойного оксида  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Для подтверждения образования фазы титанатов лития были проанализированы ИК-фурье-спектры прокаленных при 800 °С образцов. На рис. 3 представлены фрагменты спектров среднего ИК-диапазона, измеренные для образцов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (а) и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (б), полученных различными методами. Пики, находящиеся в диапазоне волновых чисел 400–900  $\text{см}^{-1}$ , соответствуют симметричным валентным колебаниям октаэдрических групп. Образцы оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (а) и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (б), полученные твердофазным методом, показывают два сильных диапазона 416–429 и 660–661  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным валентным колебаниям связей титан-кислород

в октаэдрической позиции. Полосы, появившиеся при  $1504 \text{ см}^{-1}$ , относятся к антисимметричным валентным колебаниям анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Образцы, полученные гидротермальным и золь-гель методом, демонстрируют дополнительные более слабые полосы на  $471$ ,  $513$ ,  $531 \text{ см}^{-1}$ . Наличие дополнительных полос и их уширение возникает из-за беспорядка в структуре, частичной инверсии или частичного замещения ионов  $\text{Li-Ti}$  и появления фазы рутила.

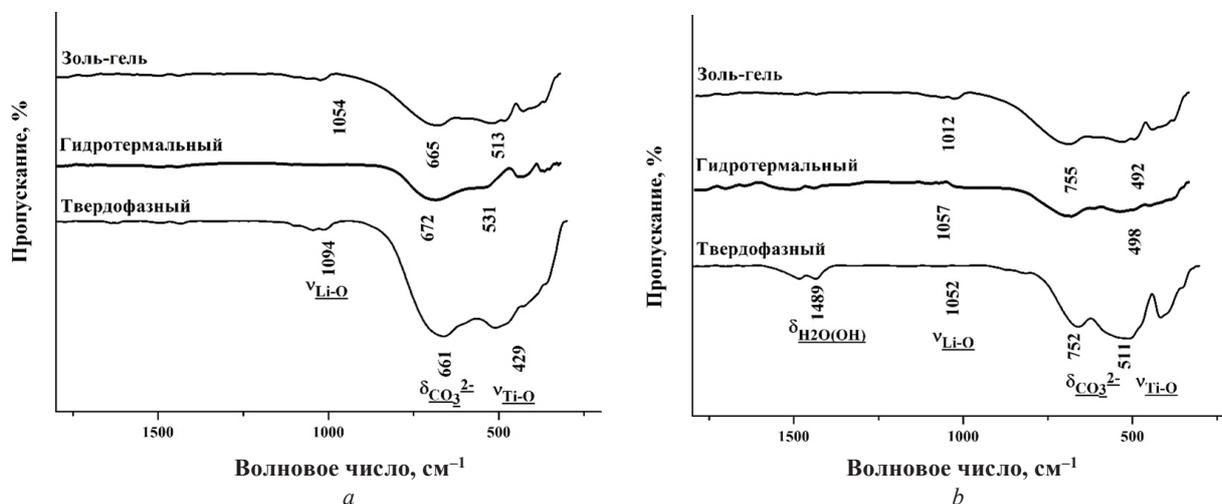


Рис. 3. Фрагменты ИК-фурье-спектров прокаленных при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b), полученных различными методами

Fig. 3. Fragments of IR Fourier spectra of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a) and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b) samples calcined at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtained by various methods

Данные сканирующей электронной микроскопии оксидных образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  приведены на рис. 4 (a, c, e),  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  – на рис. 4 (b, d, f). Анализ приведенных изображений доказывает, что выбор метода синтеза существенно влияет на морфологию получаемых образцов.

Из рис. 4 видно, что, меняя условия синтеза, можно варьировать морфологию образцов, включая различные элементы их текстуры, такие как сферы, червеобразные волокна или пористые губки. В образце  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученном твердофазным методом (рис. 4, a), преобладают достаточно однородные монолитные сферообразные частицы с размером около  $250 \text{ нм}$ , агрегированные в скопления частиц неправильной формы микронного размера. Похожую тенденцию демонстрируют частицы  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученные твердофазным методом (рис. 4, b). Образцам  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , произведенным гидротермальным методом (рис. 4, c, d), помимо достаточно однородной морфологии плотных частиц размером около  $300 \text{ нм}$ , свойственна двухуровневая иерархическая организации. Образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученные золь-гель методом (рис. 4, e, f), имеют сросшуюся, извилистую червеобразную текстуру, напоминающую губчатую, с поперечным диаметром элементов около  $1 \text{ мкм}$ , что может быть результатом химических превращений, например, растворения компонентов исходной системы или обезвоживания гидроксидов металлов. Поры данных образцов представляют собой полости, каналы, щели и пористые губки в твердой матрице.

На изотермах низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (рис. 5, a, c, e) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (рис. 5, b, d, f) имеются черты изотерм типа IVa, характерные для мезопористых материалов, по классификации ИЮПАК. Однако поскольку петли гистерезиса на изотермических кривых соответствуют типу H3, измеренные изотермы можно отождествлять с изотермами псевдотипа II, присущими макропористым телам. Петли H3 имеют две особенности: во-первых, адсорбционные ветви напоминают изотермы II типа, и, во-вторых, нижний предел ветвей десорбции расположен на уровне относительного давления  $p / p_0$ , вызываемого кавитацией, связанной, как правило, с образованием макропор, пустот или каверн, не полностью заполненных конденсатом.

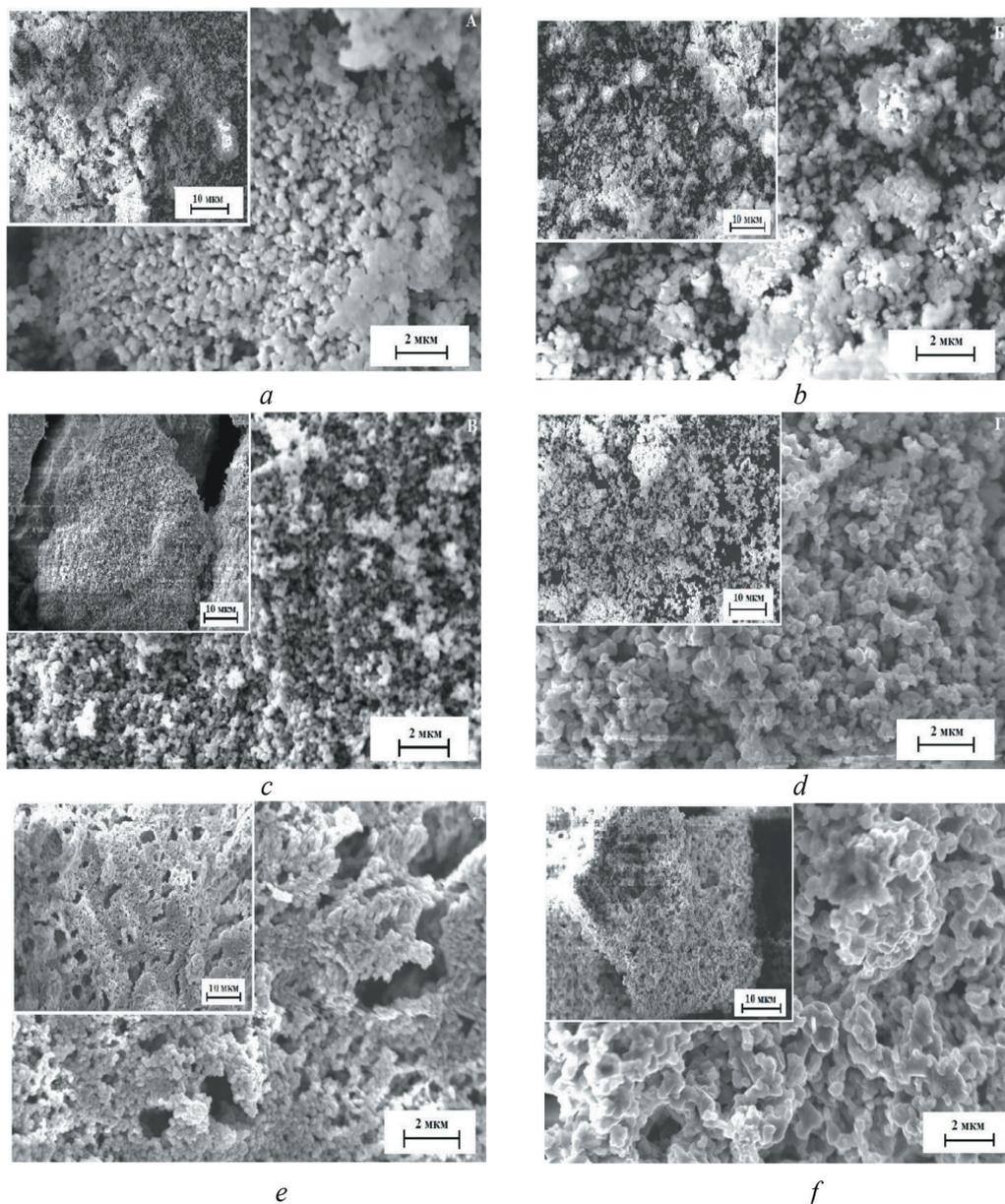


Рис. 4. Изображения СЭМ частиц оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (*a, c, e*) и образцов оксида состава  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (*b, d, f*), полученных твердофазным (*a, b*), гидротермальным (*c, d*) и золь-гель (*e, f*) методами ( $T_{\text{синтеза}} 800\text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig. 4. SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  oxide particles (*a, c, e*) and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  oxide samples (*b, d, f*), obtained by solid-phase (*a, b*), hydrothermal (*c, d*) and sol-gel (*e, f*) methods ( $T_{\text{synthesis}} 800\text{ }^\circ\text{C}$ )

Кривые распределения объема пор по размерам (рис. 5, *a, b, c, f*) демонстрируют нисходящие ветви в области диаметров пор более 1,7 нм и размытые максимумы в области диаметров пор около 30–50 нм. Интенсивность максимумов незначительна, что соответствует низким значениям удельных объемов мезопор образцов, равных 0,01–0,03  $\text{см}^3/\text{г}$  (табл. 2). На кривых распределения мезопор по размерам (рис. 5, *d, e*) максимумы отсутствуют.

Значения удельной площади поверхности литиево-титановых оксидов, полученных разными методами, невысоки и составляют 7–16  $\text{м}^2/\text{г}$  (табл. 2). Немногоим более других развита удельная поверхность двойного оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , синтезированного золь-гель методом (16  $\text{м}^2/\text{г}$ ), а самое низкое значение, равное 7  $\text{м}^2/\text{г}$ , имеет оксид  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученный гидротермальным методом. Средние размеры мезопор синтезированных образцов, определенные методом ВЖН по результатам капиллярно-конденсационных измерений, составляют 4–10 нм.

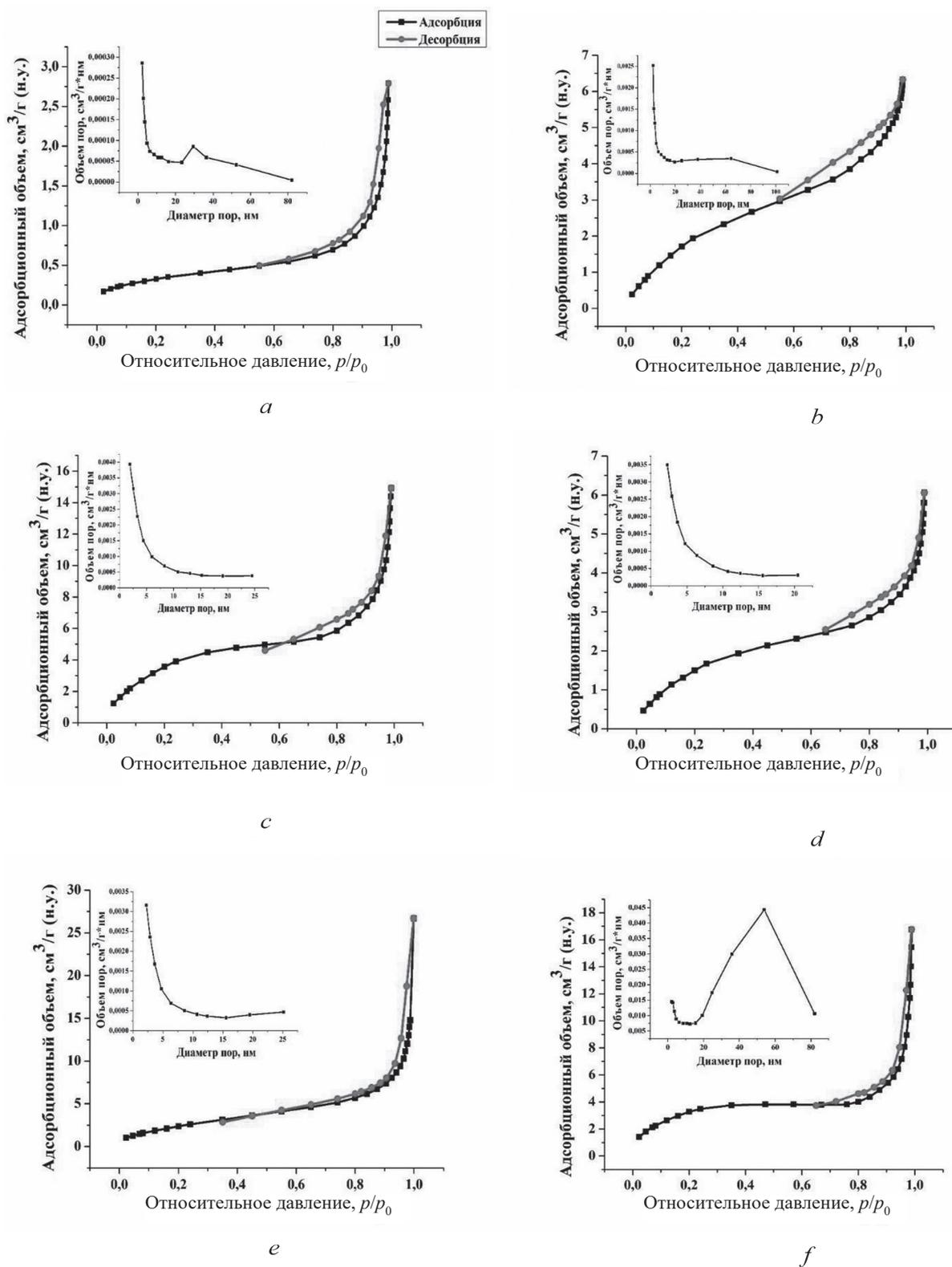


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривые распределения объема пор по размерам оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a, c, e) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b, d, f), полученных твердофазным (a, b), гидротермальным (c, d) и золь-гель (e, f) методами и температуре прокаливания 800 °C

Fig. 5. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption and pore volume distribution curves for oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (a, c, e) and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b, d, f), obtained by solid phase (a, b), hydrothermal (c, d) and sol-gel (e, f) methods and calcination temperature 800 °C

Т а б л и ц а 2. Текстуальные и адсорбционные характеристики прокаленных при 800 °С двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученных различными методамиT a b l e 2. Texture and adsorption characteristics of double oxides  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  calcined at 800 °C, obtained by various methods

Метод синтеза Synthesis method	Образец Sample	$A_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г $A_{\text{ВЕТ}}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{\text{ВН des}}$ , см <sup>3</sup> /г $V_{\text{ВН des}}$ , cm <sup>3</sup> /g	$D_{\text{ВН des}}$ , нм $D_{\text{ВН des}}$ , nm	Адсорбционная емкость ионов лития, ммоль/г Adsorption capacity of lithium ions, mmol/g
Твердофазный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8	0,02	8	7,9
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	9	0,01	4	6,3
Гидротермальный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	10	0,03	8	4,3
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	7	0,01	6	3,7
Золь-гель	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	16	0,03	6	3,1
	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	13	0,03	10	2,7

Итак, в целом, учитывая форму изотерм и петель гистерезиса, а также низкие значения удельной площади поверхности и объема пор, текстуру полученных образцов двойных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , следует определять, как макромезопористую.

Наибольшей адсорбционной емкостью обладают образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученные твердофазным методом – 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно. Образцы, полученные гидротермальным методом, имеют значение адсорбционной емкости в пределах 3,7–4,3 ммоль/г. Адсорбционная емкость для образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  составила 3,1 и 2,7 ммоль/г соответственно. Таким образом, двойные оксиды лития-титана, полученные из анатаза, характеризуются в 1,2–1,3 раза более высокой адсорбционной емкостью по сравнению с полученными из рутила адсорбентами.

**Заключение.** Методами твердофазного, гидротермального и золь-гель синтеза получены двойные литиево-титановые оксиды составов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Установлены закономерности изменения параметров кристаллической структуры в зависимости от условий получения. Показано, что фаза двойного оксида  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  образуется в результате твердофазного синтеза при 800 °С. Образец имеет макромезопористую текстуру ( $A_{\text{ВЕТ}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{sp des}} = 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{ВН des}} = 8 \text{ нм}$ ) и характеризуется наименьшим значением размера кристаллитов, равным 26,4 нм, и параметром  $a$  кристаллической решетки, равным 8,358 Å. Аналогичные закономерности характерны для двойного оксида  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученного твердофазным способом при 800 °С. Рассчитанный параметр кристаллической решетки (5,027 Å) близок к справочному значению, а средний размер кристаллитов составляет 23,9 нм, что доказывает высокое содержание кристаллической фазы. При отсутствии примесных фаз увеличение температуры прокалывания от 700 до 900 °С повышает степень кристалличности структуры. Образец  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  имеет макромезопористую текстуру ( $A_{\text{ВЕТ}} = 9 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{sp des}} = 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{ВН des}} = 4 \text{ нм}$ ). Оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученные твердофазным и гидротермальным методами, обладают однородной морфологией и состоят из монолитных сферообразных частиц размером около 250 нм. Образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученные золь-гель методом, имеют сросленную извилистую текстуру, напоминающую губчатую, с поперечным диаметром элементов около 1 мкм. Показано, что полученные твердофазным методом образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  имеют наиболее высокую адсорбционную емкость 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно.

#### Список использованных источников

1. Extraction of lithium from salt lake brine / X. Zhao [et al.] // Progress in Chemistry. – 2017. – Vol. 29, N 7. – P. 796–808. <https://doi.org/10.7536/PC170313>
2. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves / X. Zhu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 274. – Art. 119099. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119099>
3. 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/10.1595/205651317x6966676>
4. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond / W. Chen [et al.] // Energy Procedia. – 2019. – Vol. 158. – P. 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783>
5. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices / Ye. Liang [et al.] // InfoMat. – 2019. – Vol. 1, N 1. – P. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>

6. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve – A review / D. Weng [et al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – Vol. 30, N 2. – P. 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
7. Swain, B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 91, N 10. – P. 2549–2562. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
8. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems / T. Chen [et al.] // *Transactions of Tianjin University*. – 2020. – Vol. 26. – P. 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>
9. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures / V. Subramanian [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, N 43. – P. 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>
10. Preparation of carbon encapsulated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material for lithium ion battery through pre-coating method / Q. Cheng [et al.] // *Ionics*. – 2017. – Vol. 23. – P. 3031–3036. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2093-y>

## References

1. Zhao X., Wu H., Hao X., Wang L. Extraction of lithium from salt lake brine. *Progress in Chemistry*, 2017, vol. 29, no. 7, pp. 796–808. <https://doi.org/10.7536/PC170313>
2. Zhu X., Yue H., Sun W., Zhang L., Cui Q., Wang H. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Tajinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 274, art. 119099. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119099>
3. 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>
4. Chen W., Liang J., Yang Zh., Li G. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783>
5. Liang Ye., Zhao Ch.-Z., Yuan H., Chen Yu., Zhang W., Huang J.-Q., Yu D., Liu Yi., Titirici M.-M., Chueh Yu-L., Yu H., Zhang Q. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
6. Weng D., Duan H., Hou Y., Huo J., Chen L., Zhang F., Wang J. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve – A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, vol. 30, no. 2, pp. 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
7. Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, vol. 91, no. 10, pp. 2549–2562. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
8. Chen T., Jin Y., Lv H., Yang A., Liu M., Chen B., Xie Y., Chen Q. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. *Transactions of Tianjin University*, 2020, vol. 26, pp. 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>
9. Subramanian V., Zhu H., Vajtai R., Ajayan P., Wei B. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 43, pp. 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>
10. Cheng Q., Tang S., Liu C., Lan Q., Zhao J., Liang J., Wei F., Liu Z.-Q., Cao Y.-C. Preparation of carbon encapsulated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material for lithium ion battery through pre-coating method. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 3031–3036. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2093-y>

## 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.

*Бичёва Екатерина Сергеевна* – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: biolog.ketri@yandex.ru.

*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.

*Bicheva Ekaterina S.* – 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: biolog.ketri@yandex.ru.

*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.