

УДК 546.05.541.18

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ



© 2024 г. Ш. А. Бегимкулова^а, *, А. М. Насимов^а,
О. Н. Рузимурадов^б, В. Г. Прозорович^с, А. И. Иванец^с

^аСамаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова,
Университетский бульвар, 15, Самарканд, 140100 Узбекистан

^бТуринский политехнический университет в г. Ташкенте,
ул. Кичик халка йули, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

^сИнститут общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: bshahnoza0206@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Осуществлен золь-гель синтез оксидов лития-марганца со структурой шпинели $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, допированных ионами Mg^{2+} в интервале $0 \leq x \leq 0.7$. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучен фазовый состав и морфология полученных оксидов. Показано, что в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ Mg-допированные оксиды лития-марганца $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ сохраняют структуру исходной кубической шпинели LiMn_2O_4 , при этом с увеличением содержания магния наблюдается рост параметра a от 8.175 до 8.309 Å при близких значениях среднего размера кристаллитов (30–36 нм). Образцы исходной LiMn_2O_4 и Mg-допированных шпинелей представлены частицами призматической формы субмикронного (0.1–0.2 мкм) и микронного (1.0–3.0 мкм) размеров соответственно. Изучено влияние дозы адсорбента (0.05–0.3 г/л) и pH раствора (3.0–13.0) на эффективность адсорбции. Изотермы адсорбции ионов Li^+ образцом $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ описываются уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Увеличение температуры модельного раствора от 25 до 45°C сопровождается ростом максимальной адсорбции образца $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ от 10.50 до 10.98 ммоль/г, что свидетельствует об эндотермической природе процесса адсорбции. Кинетика адсорбции хорошо описывается уравнением псевдотортого порядка, что свидетельствует о протекании химического взаимодействия в процессе адсорбции.

Ключевые слова: LiMn_2O_4 , Mg-допированная шпинель, адсорбция ионов Li^+

DOI: 10.31857/S0044457X24040092, **EDN:** ZYGFQZ

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды лития-марганца различного состава (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) находят широкое применение в качестве адсорбентов ионов лития [1–3], катодных материалов в литий-ионных батареях [4–6], гибридных ионообменных мембран [7, 8]. Данные оксиды имеют строение кубической шпинели (пр. гр. $Fd3m$) и характеризуются высокой обменной емкостью ионов лития. При этом в зависимости от состава оксиды лития-марганца отличаются соотношением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, что обуславливает различия в их функциональных свойствах. При этом существенным недостатком указанных оксидов при использовании является деградация адсорбционных и электрохимических свойств,

обусловленных процессами растворения при протекании окислительно-восстановительных и ионообменных реакций.

Одним из эффективных способов стабилизации кристаллической структуры и повышения стабильности функциональных свойств оксидов лития-марганца является допирование ионами двух- и трехвалентных металлов. При этом выбор ионов-допантов обусловлен близостью ионных радиусов с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , стабильностью валентного состояния и низкой токсичностью в случае возможного их перехода в раствор [9–13]. К наиболее изученным допантам шпинели LiMn_2O_4 относятся ионы Mg^{2+} , которые имеют близкий ионный радиус с ионами марганца. При этом

гетеровалентное замещение сопровождается переходом ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} , что обуславливает снижение эффекта Яна–Теллера для ионов Mn^{3+} и, как следствие, существенно уменьшает возможность образования водорастворимых ионов Mn^{2+} [14–16].

Важно отметить, что к адсорбентам на основе оксидов лития-марганца предъявляется ряд требований, к которым относятся высокая адсорбционная емкость, селективность в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов, стабильность кристаллической структуры в процессах многократной адсорбции ионов лития и перевода в Н-форму, а также высокая кинетика абсорбции [17–19]. Данные характеристики напрямую связаны с физико-химическими свойствами (параметры кристаллической структуры, текстурные характеристики, морфология, химический состав и др.),

которые существенно зависят от способа и условий получения данных оксидов [20–23].

Настоящая работа посвящена золь-гель синтезу оксидов лития-марганца со структурой шпинели $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$, допированных ионами Mg^{2+} в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, изучению влияния состава оксидов на их кристаллическую структуру, морфологию и адсорбционные свойства в зависимости от pH, дозы адсорбента, равновесной концентрации ионов Li^+ и времени контакта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитраты лития ($LiNO_3$), марганца ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) и магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) квалификации “х. ч.” (Himreagent, Узбекистан) для получения образцов адсорбентов на основе $LiMn_2O_4$

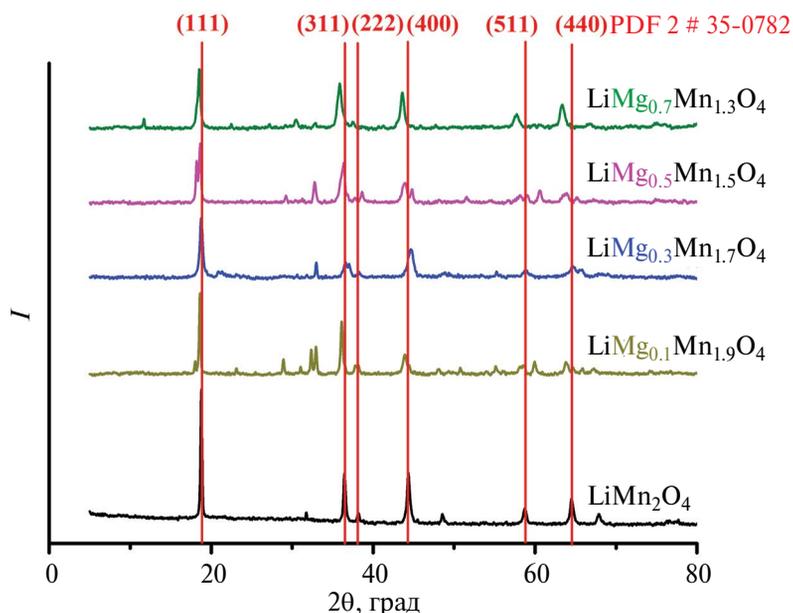


Рис. 1. Дифрактограммы образцов шпинелей $LiMn_2O_4$ и $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры адсорбентов на основе $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$

Образец	Параметр решетки a , Å	Объем элементарной ячейки V , Å ³	Размер кристаллитов D , нм
$LiMn_2O_4$	8.175	546.25	31.7
$LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O_4$	8.253	562.11	36.0
$LiMg_{0.3}Mn_{1.7}O_4$	8.191	549.55	17.2
$LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	8.254	562.29	26.7
$LiMg_{0.7}Mn_{1.3}O_4$	8.309	573.62	30.3
$LiMn_2O_4$ (PDF 2 # 35-0782)	8.248	561.03	—

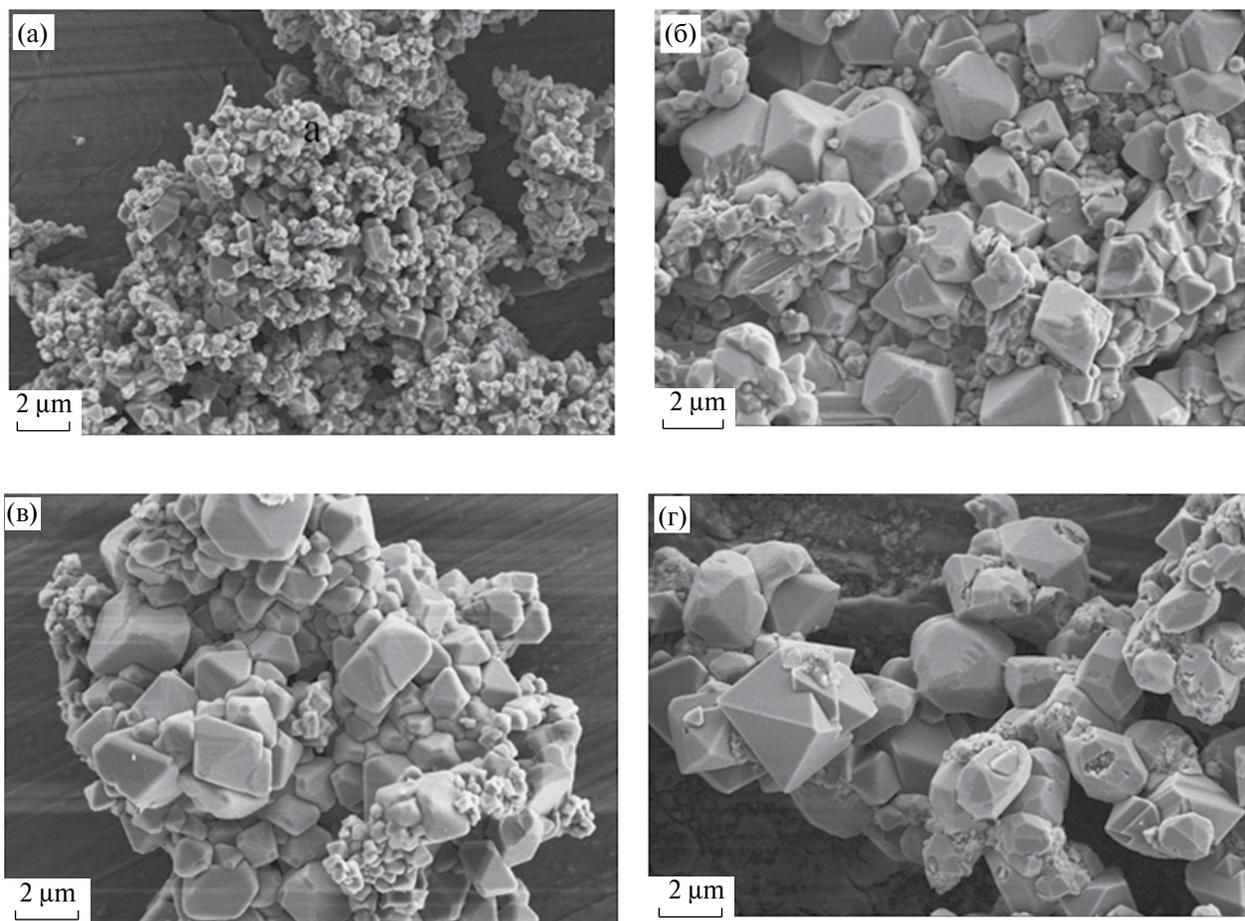


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов шпинелей: а – LiMn_2O_4 ($\times 5000$), б–г – $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($\times 6000$) при $x = 0.1$ (б), 0.3 (в), 0.7 (г).

и $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$. Образцы со структурой шпинели синтезировали цитратным золь-гель методом. Сначала смешивали растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в заданном стехиометрическом соотношении. Затем к вышеуказанным растворам по каплям добавляли раствор LiNO_3 при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 ч для получения оксидов $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$). В качестве органической добавки использовали лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), которая выполняла роль стабилизатора формирующихся коллоидных частиц, а также топлива для увеличения температуры синтеза. Молярное соотношение ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) : (Li + Al + Mn) составляло 1 : 1. После этого смеси оставляли на 8 ч при 80°C до образования геля и нагревали до 120°C для удаления избытка воды и протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Полученный порошок прокаливали при 700°C (Nabertherm, Германия) в течение 7 ч с образованием конечного продукта – шпинели.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) с CuK_α -излучением в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. 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 (CrystalImpactGbR, 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 (1) и (2):

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} d, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; hkl – индексы Миллера.

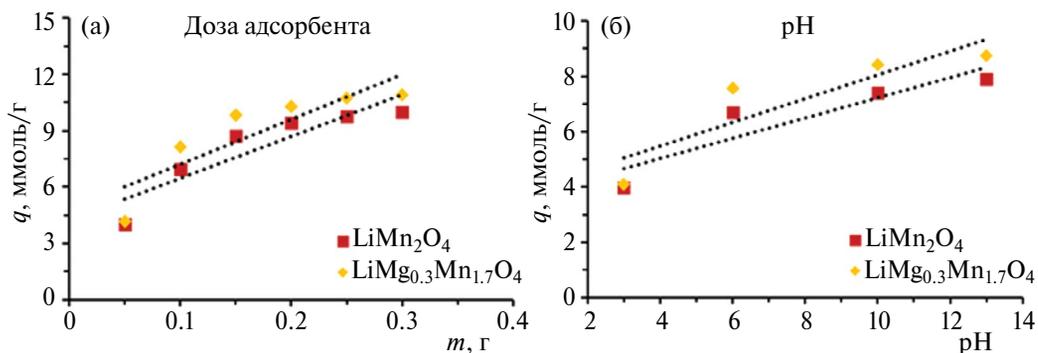


Рис. 3. Влияние дозы адсорбента (а) и pH (б) модельного раствора на адсорбционную емкость адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$.

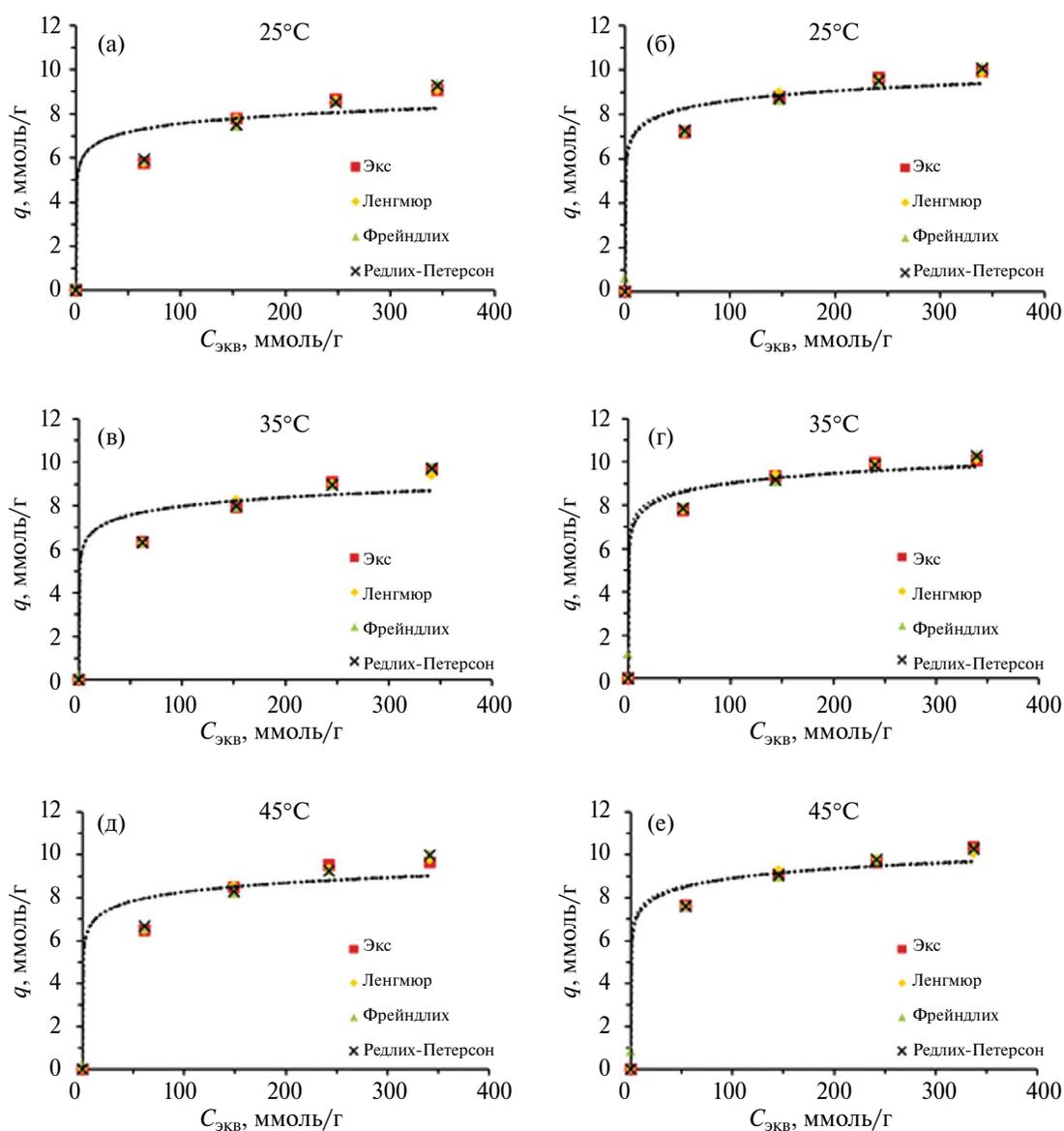


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Li^+ образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 (а, в, д) и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (б, г, е) при температурах модельного раствора 25 (а, б), 35 (в, г) и 45°C (д, е).

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

где θ – угол дифракции, рад; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; n – порядок дифракционного максимума.

Оценку размеров кристаллитов (D , нм) проводили по формуле Шеррера (3):

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos \theta), \quad (3)$$

где K – постоянная Шеррера, λ – длина волны рентгеновского излучения, нм, β – ширина рефлекса на полувысоте, рад, θ – угол дифракции, рад.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ (JEOL, Япония).

Концентрацию ионов Li^+ в исходных и маточных растворах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 300 (Analytik Jena, Австрия).

Для проведения адсорбции ионов Li^+ образцы шпинели переводили в Н-форму. Для этого навеску 0.3 г адсорбента $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) вносили в 50 мл 0.1 М раствора HCl при 25°C и постоянном

перемешивании (400 об/мин) в течение 24 ч. Далее образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили при 60°C до постоянной массы.

После перевода в Н-форму навеску адсорбента 0.3 г вносили в 50 мл раствора LiNO_3 на 24 ч при 25°C. Влияние дозы адсорбента определяли в диапазоне 0.05–0.3 г/л. Влияние pH на адсорбционную емкость изучали на модельных растворах при pH 3.0–13.0.

Адсорбционную емкость рассчитывали по уравнению (4):

$$q = (C_0 - C_e)V/m, \quad (4)$$

где q – адсорбционная емкость, ммоль/г; C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации ионов Li^+ в растворе, ммоль/л; V – объем аликвоты, л; m – навеска адсорбента, г.

Изотермы адсорбции изучали при равновесной концентрации ионов Li^+ в диапазоне 0.1–0.4 моль/л без дополнительной корректировки pH при температурах модельного раствора 25, 35, 45°C. Математическую обработку изотерм адсорбции проводили с использованием известных модулей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона [24].

Таблица 2. Рассчитанные параметры математических моделей изотерм адсорбции для образцов адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ при температурах модельного раствора 25, 35 и 45°C

Параметр	LiMn_2O_4			$\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$		
	25	35	45	25	35	45
$t_{\text{мол. р-ра}}, ^\circ\text{C}$						
	Модель Ленгмюра					
$q_0^{\text{max}}, \text{ ммоль/г}$	10.50	10.54	10.98	10.65	10.72	10.70
$K_L, \text{ л/ммоль}$	0.0186	0.0239	0.0236	0.0364	0.0497	0.0452
R^2	1.000	0.978	0.997	0.992	0.999	0.971
	Модель Фрейндлиха					
n_F	3.60	3.99	4.14	5.39	6.89	6.12
$K_F, (\text{ммоль/г})/(\text{л/ммоль})^{n_F}$	1.84	2.26	2.45	3.44	4.43	3.98
R^2	0.974	0.998	0.961	0.992	0.962	0.995
	Модель Редлиха–Петерсона					
G	0.76	0.78	0.80	0.85	0.89	0.87
$a_{\text{RP}}, (\text{ммоль/л})^{-g}$	0.56	0.57	0.43	0.42	0.31	0.38
$K_{\text{RP}}, \text{ л/ммоль}$	1.30	1.56	1.37	1.81	1.76	1.88
R^2	0.976	0.997	0.962	0.991	0.975	0.993

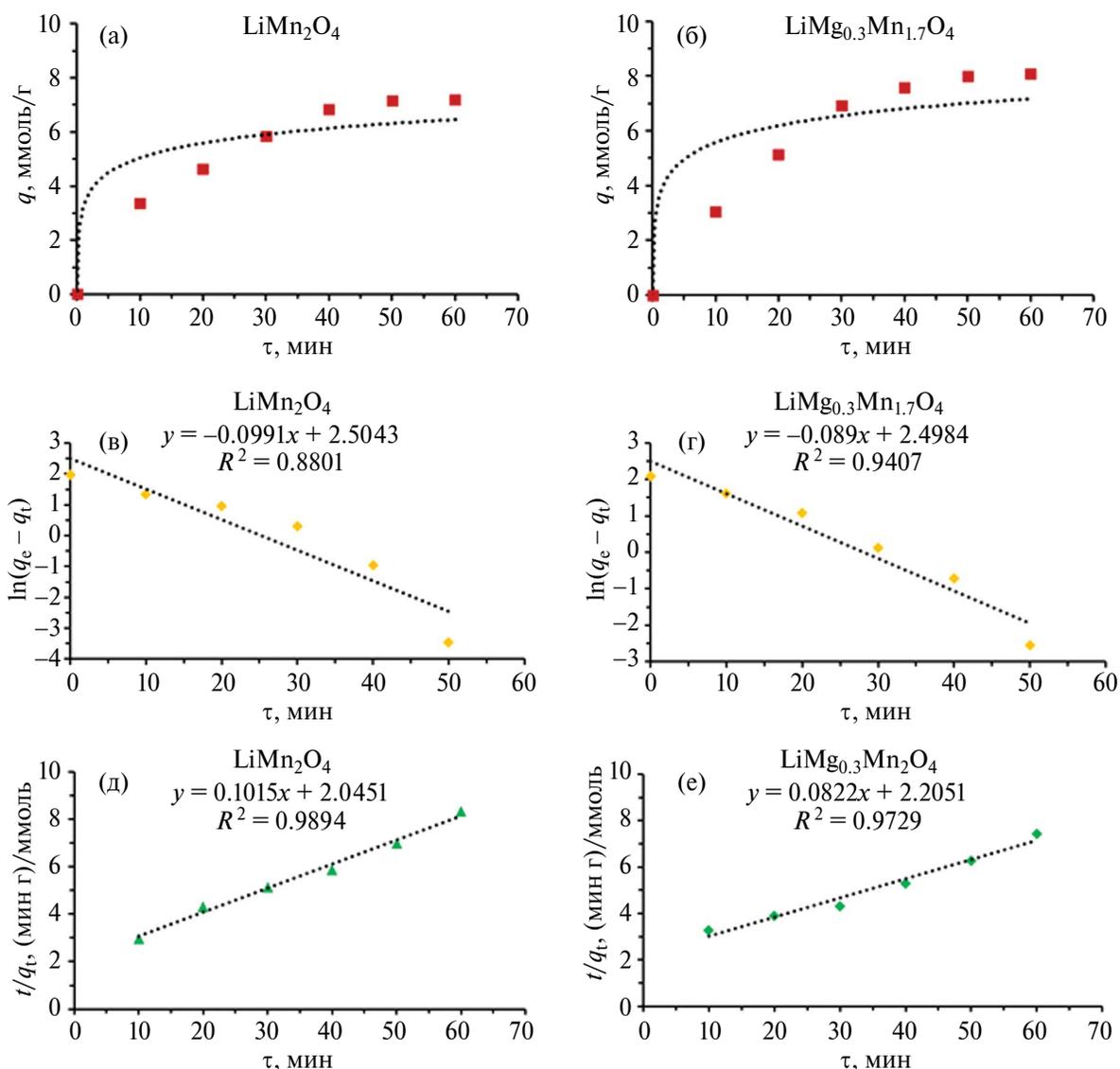


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции ионов Li^+ (а, б) образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, а также аппроксимационные кривые уравнений псевдопервого (в, г) и псевдвторого порядка (д, е).

Кинетику адсорбции изучали в течение 60 мин с использованием модельного раствора ($C(\text{Li}^+) = 0.2$ моль/л, pH 12.0, $t = 25^\circ\text{C}$). Кинетические данные обрабатывали с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) приведены на рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что полученные образцы представляют собой оксиды $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ со структурой шпинели LiMn_2O_4 (PDF2 #35-0782) без примесных

фаз. При этом перевод оксидов лития-марганца в H-форму сопровождается не разрушением исходной кристаллической структуры, а незначительным снижением интенсивности дифракционных пиков со сдвигом в сторону более высоких значений 2θ .

Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки и средний размер кристаллитов приведены в табл. 1. Установлено, что исходная шпинель LiMn_2O_4 характеризуется более низким значением параметра a (8.175 \AA) по сравнению со справочным (8.248 \AA). При этом допирование ионами Mg^{2+} сопровождается ростом параметра a от 8.253 \AA ($x = 0.1$) до 8.309 \AA ($x = 0.7$) с увеличением количества вводимого магния. Соответствующие изменения наблюдаются

для объема элементарной ячейки с изменением степени допирования шпинели LiMn_2O_4 . Средний размер кристаллитов для всех образцов имеет близкие значения и находится в диапазоне 30–36 нм.

На СЭМ-изображениях (рис. 2) видно, что призматические частицы исходного оксида LiMn_2O_4 имеют субмикронные размеры (0.1–0.2 мкм), в то время как допированные образцы $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ имеют схожую морфологию со значительно большими размерами, достигающими 1.0–3.0 мкм. Это свидетельствует о том, что допирование ионами Mg^{2+} литий-марганцевых шпинелей не влияет на морфологию оксидов лития-марганца, но оказывает существенное влияние на размер образующихся агломератов.

Предварительные исследования показали, что наиболее высокой адсорбционной емкостью характеризуется адсорбент состава $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$. Исследование влияния дозы адсорбентов LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ на адсорбционную емкость показало, что на начальном этапе увеличение дозы адсорбента от 0.05 до 0.2 г/л сопровождается ростом адсорбционной емкости от 4.4 до 9.2 ммоль/г. Дальнейшее увеличение дозы адсорбента до 0.3 г/л практически не влияет на адсорбционную емкость, что обусловлено насыщением адсорбентов. При этом во всем исследованном диапазоне адсорбционная емкость ионов Li^+ выше для образца $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ по сравнению с недопированной шпинелью LiMn_2O_4 (рис. 3а). Важно отметить, что адсорбционная емкость изученных образцов возрастает с увеличением pH в диапазоне 3.0–13.0. Это хорошо согласуется с литературными данными, подтверждающими более высокую эффективность адсорбентов на основе Li–Mn-шпинелей в щелочной среде при pH 10.0–12.0 (рис. 3б).

Изотермы адсорбции для наиболее эффективного образца изучены при температурах модельного раствора 25, 35 и 45°C (рис. 4). Установлено, что адсорбционная емкость ионов Li^+ увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует об эндотермической природе адсорбции ионов Li^+ .

Результаты математической обработки изотерм адсорбции с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона представлены в табл. 2.

Наиболее высокий коэффициент аппроксимации, а также близость значений экспериментальной и рассчитанной максимальной адсорбционной емкости наблюдаются для модели Ленгмюра. Это свидетельствует о протекании мономолекулярной

Таблица 3. Рассчитанные параметры кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка для адсорбции ионов Li^+ образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$

Параметр	LiMn_2O_4	$\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$
Модель псевдопервого порядка		
$K_1, \text{мин}^{-1}$	0.0991	0.0889
$q_{\text{ЭКВ}}, \text{ммоль/г}$	12.2	12.2
R^2	0.880	0.989
Модель псевдовторого порядка		
$K_2, \text{г}/(\text{ммоль мин})$	0.005	0.003
$q_{\text{ЭКВ}}, \text{ммоль/г}$	9.9	12.2
$h, \text{ммоль}/(\text{мин г})$	0.5	0.5
R^2	0.941	0.973

адсорбции ионов Li^+ , что характерно для ионного обмена и хорошо согласуется с литературными данными. При этом максимальная адсорбционная емкость при 45°C достигает 10.98 ммоль/г, что соответствует максимальной теоретической емкости данной шпинели.

Приведенные данные по кинетике адсорбции показывают, что скорость адсорбции при низкой температуре невысока. При этом равновесие достигается сравнительно быстро – за 40–50 мин контакта (рис. 5).

Математическая обработка кинетических данных показала, что адсорбция ионов Li^+ с высокой степенью достоверности описывается уравнением кинетики псевдовторого порядка. При этом рассчитанные значения кажущейся константы скорости адсорбции свидетельствуют о более высокой скорости адсорбции на исходной шпинели LiMn_2O_4 (0.005 г/(ммоль мин)) по сравнению с образцом $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (0.003 г/(ммоль мин)) (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом синтезированы адсорбенты ионов лития на основе оксида LiMn_2O_4 , допированного ионами Mg^{2+} . Установлено, что в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ формируются оксиды лития-марганца $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ со структурой кубической шпинели. Показано влияние содержания ионов Mg^{2+} на параметр кристаллической решетки a , объем элементарной ячейки и средний размер кристаллитов.

Установлено, что допирование оксида LiMn_2O_4 не оказывает влияния на морфологию образующихся призматических частиц и сопровождается существенным ростом агломератов (от 0.1 до 3.0 мкм). Оптимальные адсорбционные характеристики достигаются при дозе адсорбента 0.2 г/л и pH 10.0–13.0. Проведена математическая обработка изотерм адсорбции, рассчитаны параметры изотермы Ленгмюра. Максимальная адсорбционная емкость мономолекулярного слоя для адсорбента $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ достигает 10.98 ммоль/г при температуре модельного раствора 45°C. Значения кажущейся константы адсорбции псевдодвухортого порядка достигают 0.005 и 0.003 г/(ммоль мин) для LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ соответственно. Полученные адсорбенты будут использованы для последующего обоснования перспективности их практического применения при многократных циклах адсорбции–десорбции ионов Li^+ .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках международного научного проекта “Узбекистан–Беларусь” (№ ИЛ-432105598 и Х21УЗБГ-013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu D.-F., Sun Sh.-Y., Yu J.-G. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. P. 119825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.211>
2. Ryu J.Ch., Shin J., Lim Ch. et al. // Hydrometallurgy. 2022. V. 209. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105837>
3. Zhang G., Zhang J., Zeng J. et al. // Coll. Surf. A. 2021. V. 629. P. 127465. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127465>
4. Tan L., Li Zh., Tong Zh. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 4. P. 5877. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.386>
5. Tomon Ch., Sarawutanukul S., Phattharasupakun N. et al. // Commun. Chem. 2022. V. 5. P. 54. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00670-y>
6. Qiu Y., Peng X., Zhou L. et al. // Batteries. 2023. V. 9. № 2. P. 123. <https://doi.org/10.3390/batteries9020123>
7. Weng D., Duan H., Hou Y. et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2020. V. 30. № 2. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
8. Cheng M., Yao Ch., Su Y. et al. // Chemosphere. 2021. V. 279. P. 130487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130487>
9. Gao Y., Wang Sh., Gao F. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2023. V. 351. P. 112492. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112492>
10. Gao J.-M., Du Z., Zhao Q. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 13. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.073>
11. Liu Zh., Chen K., Ding J. et al. // Hydrometallurgy. 2023. V. 219. P. 106078. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106078>
12. Siekierka A. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 236. P. 116234. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116234>
13. Tian G., Gao J., Wang M. et al. // Electrochim. Acta. 2024. V. 475. P. 143361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143361>
14. Singh G., Gupta S.L., Prasad R. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 8. P. 1200. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.07.001>
15. Llusco A., Grageda M., Ushak S. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1409. <https://doi.org/10.3390/nano10071409>
16. Ross N., Willenberg Sh., Juqu Th. et al. // J. Nanotechnol. 2024. V. 2024. P. 7020995. <https://doi.org/10.1155/2024/7020995>
17. Zhan H., Qiao Y., Qian Zh. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 114. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.003>
18. Park S. H., Yan Y.-Zh., Kim J. et al. // Hydrometallurgy. 2022. V. 208. P. 105812. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105812>
19. Bao L.-R., Zhang J.-Z., Tang W.-P. et al. // Desalination. 2023. V. 546. P. 116196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116196>
20. Sun Y., Wang Q., Wang Y. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 256. P. 117807. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117807>
21. Karshyga Z., Yersaiynova A., Yessengaziyev A. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 24. P. 7548. <https://doi.org/10.3390/nano16247548>
22. Иванец А.И., Печенка Д.В., Прозорович В.Г. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2023. Т. 67. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-27-37>
23. Бузанов Г.А., Нунан Г.Д., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 551.
24. Ivanets A., Prozorovich V., Kouznetsova T. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 411. P. 124902. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124902>
25. Tran H.N., You Sh.-J., Hosseini-Bandegharai A. et al. // Water Res. 2017. V. 120. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

**SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE
AND ADSORPTION PROPERTIES
OF $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) Oxides**

**Sh. A. Begimkulova^{a, *}, A. M. Nasimov^a,
O. N. Ruzimuradov^b, V. G. Prozorovich^c, A. I. Ivanets^c**

^a*Rashidov Samarkand State University, Samarkand, 140100 Uzbekistan*

^b*Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

^c*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, 220072 Belarus*

**e-mail: bshahnoza0206@gmail.com*

Lithium manganese oxides with a spinel structure $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, doped with Mg^{2+} ions in the range $0 \leq x \leq 0.7$, were obtained by sol-gel synthesis. Phase composition and morphology of obtained oxides were studied by using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. It is shown, that in the studied range $0 \leq x \leq 0.7$ Mg-doped lithium manganese oxides saved the structure of the original cubic spinel LiMn_2O_4 , while an increase in parameter a was observed from 8.175 to 8.309 Å and average crystallite size practically unchanged (30–36 nm). Samples of the initial LiMn_2O_4 and Mg-doped spinels were represented by prismatic particles of submicron (0.1–0.2 μm) and micron (1.0–3.0 μm) sizes, respectively. The effect of the adsorbent dose (0.05–0.3 g/l) and pH (3.0–13.0) of the solution on the adsorption efficiency was studied. The adsorption isotherms of the $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ samples were described by the Langmuir monomolecular adsorption equation. An increase in the temperature of the model solution from 25 to 45°C was accompanied by an increase in the maximum adsorption of the $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ samples from 10.50 to 10.98 mmol/g, which indicates the endothermic nature of the adsorption process. The kinetics of adsorption was well described by a pseudo-second order equation, which indicates the occurrence of chemical interaction during the adsorption process.

Keywords: LiMn_2O_4 , Mg-doped spinel, adsorption of Li^+ ions