

## МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТУ ЛІТІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНІЧНИХ ПРЕКУРСОРІВ

Уперше застосовано метод механохімічної активації для синтезу титанату літію  $Li_2TiO_3$ , використовуючи як вихідні речовини оксид титану ( $TiO_2$ ) та джерело літію (карбонат та гідроксид). Отримані зразки досліджувалися методами XRD та FT-IR, які довели існування цільового продукту в системі. Розміри часток отриманого матеріалу перебувають у діапазоні 1,8–5,5 мкм.

**Ключові слова:** титанат літію, механохімічна активація, XRD, FT-IR.

### Вступ

Титанати лужних металів із загальною формулою  $A_2Ti_nO_{2n+1}$ , які складаються з шарів оксиду титану і включених між ними катіонів, мають унікальну шарувату і тунельну кристалічну структури. Інтерес до цих матеріалів постійно зростає завдяки їхнім високим фотокаталітичним властивостям, а також іон-провідним параметрам [1], через що вони знайшли застосування у фотодеградації води [2], фотокаталізі [3] та в електролітах паливних елементів [4].

Розробка альтернативних маршрутів для синтезу лужних титанатів з формулою  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  є головною проблемою виробництва напівпровідників. Для того щоб поліпшити функціональні властивості, такі як фотокаталітична активність або іонообмінна здатність, важливо контролювати розмір і морфологію титанатів [5].

На відміну від класичного твердофазного синтезу, метод механохімічної активації був застосований через можливість стехіометричного контролю. Контроль за атомним співвідношенням дає змогу досягти максимального прояву всіх властивостей.

### Експериментальна частина

Для синтезу титанату літію методом механохімічної активації джерелом титану було обрано оксид, приготований з метатитанатної кислоти прожарюванням за температури 500 °C протягом 4 годин. Після цього отриманий матеріал згідно зі стандартною методикою був прожарений за температури 1050 °C протягом 2 годин. Як джерело літію було використано  $Li_2CO_3$  і  $LiOH$  (обидва х.ч. без подальшого очищення). Стехіометричність складу становила 1:1. Додатково до системи  $Li/Ti$

додавались яблучна і лимонна кислоти та сечовина у співвідношенні 1:2 до кількості основних компонентів.

Механохімічна активація проводилась у кульовому млині FRITSCH (Pulverisette 6). Співвідношення маси куль до зразка – 10:1, швидкість обертання – 600 об/хв. Перемелювання відбувалося на повітрі та у водному середовищі протягом 2 годин.

Фізико-хімічний аналіз зразків здійснювався методами XRD ( $\lambda = 1,54$  нм) та FT-IR. За наявності характеристичних рефлексів рентгенофазового аналізу встановлювалось існування фаз титанату літію й обраховувався середній розмір часток за рівнянням Шеррера.

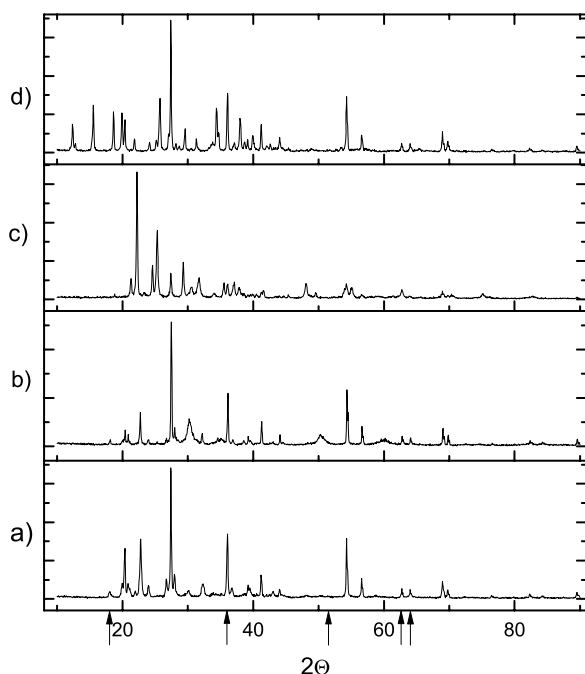
### Результати та обговорення

У результаті проведення механохімічної активації стехіометричних сумішей з додаванням органічного компонента було встановлено, що використання гідроксиду літію як джерела є неможливим, оскільки високий ступінь полімеризації не дає змоги розвантажити млин і відділити зразок від робочих компонентів млина.

З отриманих даних рентгенофазового аналізу було встановлено існування фази титанату літію за наявності характеристичних ліній рівним  $2\theta = 18,6; 36,06; 44; 62,77; 64$ . На рис. 1 показано відповідні криві для таких зразків. З них видно, що вплив сечовини на синтез титанату літію є найменшим.

Для підтвердження існування титанату літію в зразку за допомогою інфрачервоної спектроскопії потрібно було встановити наявність характерних піків з довжинами 503–466 та 675–636  $cm^{-1}$ . Ці піки відповідають рефлексам октаедрів  $LiO_6$ .

Як видно з рис. 2, спектр зразка з лимонною кислотою нагадує відповідні спектри з яблучною

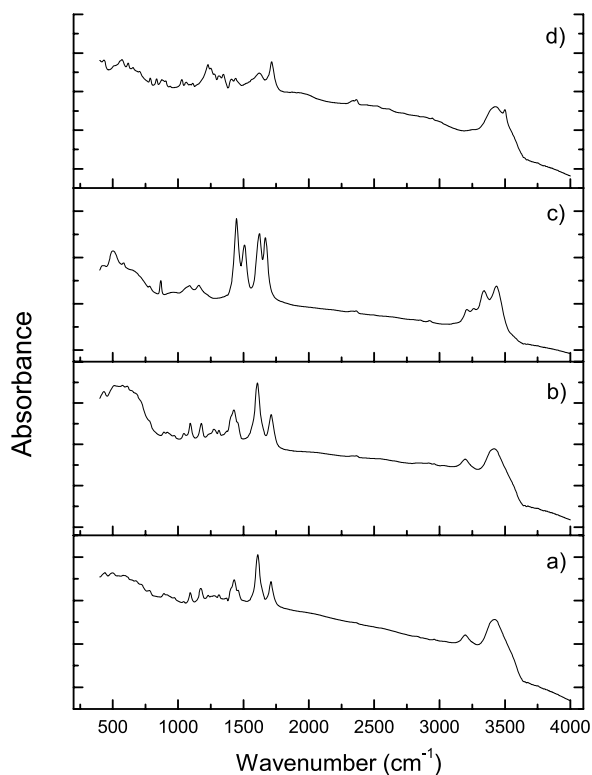


**Рис. 1.** Рентгенограми зразків такого складу:  
 а)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{яблучна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год;  
 б)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{яблучна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , вода, 2 год;  
 в)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{сечовина (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год;  
 д)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{лимонна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год

кислотою, а зразок із сечовиною кардинально відрізняється. Також наявність піків у діапазоні  $1550\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність карбонільної групи, що свідчить про наявність у зразках залишків вихідних органічних речовин.

### Висновки

З отриманих експериментальних даних щодо механохімічної активації стехіометричної суміші  $\text{Li/Ti}$  (1:1) за допомогою органічних



**Рис. 2.** Інфрачервоні спектрограми таких зразків:  
 а)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{яблучна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год;  
 б)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{яблучна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , вода, 2 год;  
 в)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{сечовина (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год;  
 д)  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{лимонна кислота (1:2)} - \text{МХА}$ , повітря, 2 год

прекурсорів було встановлено, що після 2 годин помелу утворювалася фаза титанату літію  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , що підтверджувалось даними XRD і FT-IR. За допомогою рівняння Шеррера було обраховано середній розмір частинок, що становить  $1,8\text{--}5,5\text{ мкм}$ . Ці дані відповідають іншим сучасним альтернативним методам синтезу титанату літію [6].

### Список літератури

1. Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nanomaterials  $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  (A = Li, Na and K) / H. Song, H. Jiang, T. Liu [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 334–344.
2. Intercalation of titanium oxide in layered  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  and  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and photocatalytic water cleavage with  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$  and  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$  nanocomposites / S. Uchida, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro [et al.] // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – Vol. 93. – P. 3229–3234.
3. A novel synthetic route to  $\text{TiO}_2$ -pillared layered titanate with enhanced photocatalytic activity / J. H. Choy, H. C. Lee, H. Jung, S. J. Huang // J. Mater. Chem. – 2001. – Vol. 11. – P. 2232–2234.
4. Corcoran D. J. D. Hydrogen titanates as potential proton conducting fuel cell electrolytes / D. J. D. Corcoran, D. P. Tunstall, J. T. S. Irvine // Solid State Ion. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 297–303.
5. Masaki N. Moderate hydrothermal synthesis of layered caesium titanate / N. Masaki, S. Uchida, T. Sato // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12. – P. 305–308.
6. Yang Li H. Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the  $\text{Li-Ti-O}$  system / Li H. Yang, C. Dong, J. Guo // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 175. – P. 575–580.

*F. Azimov, V. Zazhigalov, K. Wieczorek-Ciurowa*

## **MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF LITHIUM TITANATE VIA ORGANIC PRECURSOR ROUTE**

*For the first time lithium titanate  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  was synthesized by mechanochemical treatment, using as initial materials titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and a source of lithium (carbonate and hydroxide). The resulting samples were investigated by XRD and FT-IR methods, which proved the existence of the desired product in the system. The particle size of the material obtained in the range 1.8–5.5  $\mu\text{m}$ .*

**Keywords:** lithium titanate, mechanochemical treatment, XRD, FT-IR.

*Матеріал надійшов 13.02.2015*