

جداسازی انتخابی یون‌های لیتیم با استفاده از نانو کریستال‌های MnO_2

سعید زند و کیلی^۱، مریم احتشام زاده^۲، محمد رنجبر^{۱*}

۱. بخش مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

۲. بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>هدف اصلی این تحقیق سنتز جاذبی مناسب برای جداسازی انتخابی یون لیتیم از محلول‌های آبی می‌باشد. به همین منظور، مقدماً اکسایشگرهای نانو ساختار MnO_2، پیش ماده‌های اسپینلی $Li-Mn-O$ و نانو لوله‌های جاذب MnO_2 با روش هیدروترمال کنترل شده تحت دو شرایط مختلف سنتز و ویژگی‌های ساختاری و قابلیت تبادل یونی این جاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM بررسی شده است. متعاقباً ایزوترم‌های جذب، سینتیک و انتخاب‌پذیری جاذب‌ها به طور جداگانه مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیقات نشان داد که نانو لوله‌های MnO_2 عمدتاً با قطری حدود ۳۰-۶۰ نانومتر و طولی معادل ۵/۰-۲ میکرومتر خاصیت مناسبی برای جذب یون لیتیم دارند. همچنین بررسی ضریب توزیع تعادلی (K_d) این جاذب‌ها از انتخاب‌پذیری بالای آن‌ها در جذب یون Li^+ در حضور سایر یون‌های Mg^{2+}، K^+ و Na^+ حکایت داشته است. علاوه بر این ایزوترم جذب از معادله لانگمیر تبعیت نموده و حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای یون لیتیم در شرایط بهینه ۴/۴۵mmol/gr گزارش شده است. بر این اساس به نظر می‌رسد که جاذب‌های مورد نظر، پتانسیل خوبی برای استخراج لیتیم از شورابه‌ها و آب دریا دارند.</p>	<p>تاریخچه مقاله دریافت: ۱۲ آذر ۹۲ دریافت پس از اصلاح: ۲۹ مرداد ۹۳ پذیرش نهایی: ۲۹ مرداد ۹۳</p> <p>کلمات کلیدی: لیتیم نانو ساختار MnO_2 جاذب یونی انتخاب پذیری ایزوترم جذب</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	<p>* عهده دار مکاتبات m.ranjbar@uk.ac.ir</p>

۱- مقدمه

اشکال گوناگون پلی مرفی MnO_2 ، از جمله α ، β ، γ ، λ و σ به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور، مواد الکتروود در باتری‌های لیتیومی [۳-۱]، جاذب‌های یونی موثر در استخراج لیتیم از شورابه‌ها و آب دریا [۴-۵]، مطالعات ژئوشیمیایی در زمین شناسی [۶-۷] و کنترل آلودگی آب [۸] کاربرد دارند. به همین منظور، مقدماتاً جاذب‌های یونی MnO_2 با استفاده از هیدروکسید منگنز اشباع با یون لیتیم [۹] سنتز شدند. در ادامه تلاش‌های فراوانی برای تهیه توده‌های حجیم و نانوکریستال MnO_2 با ساختاری متفاوت [۱۰-۱۳] ضمن استخراج لیتیم از ساختار اسپینلی پیش‌ماده^۱ به کمک محلول‌های اسیدی صورت گرفته است [۱۴-۱۷].

در دهه ۱۹۷۰، وُلخین^۲ و همکاران [۱۸]، سنتز جاذب یونی لیتیم را پیشنهاد نمودند. آن‌ها طی واکنش فاز جامد در دمای بالا توانستند یون لیتیم موجود در محلول قلیایی $LiOH$ را به درون ساختار شبکه‌ای MnO_2 هدایت نموده تا اکسید سه تایی $Li-Mn-O$ تولید شود. متعاقباً به منظور تهیه جاذب نهایی لیتیم، به شستشوی پیش‌ماده در محیط اسیدی اقدام نمودند.

هانتز^۳ [۱۰، ۱۸] نیز در سال ۱۹۸۱ برخی از انواع اسپینل‌های اکسید منگنز، نظیر MnO_2 - λ را سنتز و مکانیزمی برای تبدیل $LiMn_2O_4$ به MnO_2 - λ پیشنهاد داد.

از آنجا که فرآیند سنتز جاذب لیتیم، فرآیندی چند مرحله‌ای بوده و پارامترهای متعددی بر فرآیند سنتز این نوع از جاذب‌ها موثر می‌باشند، تحقیقات فراوانی روی این جاذب‌ها صورت گرفته است.

ژانگ^۴ و همکاران [۱۹] با تعیین ساختار اتمی پیش‌ماده $LiMn_2O_4$ به تشریح فرآیند ساخت این ماده طی واکنش فاز جامد در دمای بالا با استفاده از ترکیبات تجزیه‌پذیر لیتیم مانند کربنات‌ها یا نیترات‌های لیتیم پرداختند. متعاقباً جهت تولید جاذب یونی لیتیم و خارج سازی لیتیم از شبکه $Li-Mn-O$ از واکنش اسیدشویی پیش‌ماده بهره‌گیری شد. جاذب یونی تولید شده با استفاده از این روش، مورفولوژی بی‌قاعده خوشه مانند با توزیع اندازه ذرات گسترده داشته است که از کلسینه شدن پیش‌ماده در دمای بالا نتیجه شده است.

در ادامه، روش هیدروترمال برای ساخت این نوع از جاذب‌ها پیشنهاد گردید. در این روش از واکنش γ - MnO_2 در

محلول $LiOH$ در شرایط دمایی $443-473$ K به مدت ۲۴ روز بهره‌گیری شد. این فرآیند نیز بسیار پیچیده و زمان‌بر بوده است. لذا محققین پیش‌ماده جدید را ضمن واکنش H_2O_2 ، $LiOH$ و $Mn(NO_3)_2$ در دمای 383 K طی ۸ ساعت سنتز نمودند. نانومیله‌های جاذب MnO_2 ، همچون گذشته از واکنش پیش‌ماده با محلول اسیدی حاصل شدند. جاذب سنتز شده با این روش، توزیع اندازه ذرات مناسبی داشته و مساحت سطحی آن نسبت به جاذب تولیدی در دمای بالا، بیشتر گردیده است. علاوه بر این خاصیت جذب لیتیم توسط این جاذب نسبت به جاذب‌های تولید شده به روش‌های مرسوم نیز بیشتر شده است. در تحقیقی دیگر ژانگ^۵ و همکاران [۱۸] چند پیش‌ماده اسپینلی^۵ از قبیل β - MnO_2 ، $Li_4Mn_5O_{12}$ و جاذب نانومیله‌ای MnO_2 با ترکیبی از روش‌های هیدروترمال و واکنش فاز جامد در دمای پایین تولید نمودند. آن‌ها تأیید کردند که واکنش فاز جامد در دمای پایین امکان کنترل بیشتر بر ریز ساختارها و توزیع اندازه ذرات را فراهم نموده و موجب افزایش سطح ذرات نسبت به انجام واکنش در دمای بالا می‌شود.

در تحقیقی مشابه وانگ^۶ و همکارانش [۲۰] از منابع لیتیومی متفاوت شامل Li_2CO_3 و $LiOH.H_2O$ برای ساخت جاذب یونی لیتیم از نوع اکسید اسپینلی لیتیم منگنز استفاده کردند.

در تلاشی دیگر چیتراکار^۷ و همکارانش [۱۳] به بررسی روش‌های گوناگون تهیه جاذب‌های اسپینلی اکسید لیتیم منگنز و مقایسه آن‌ها با یکدیگر پرداختند. آن‌ها با استفاده از دو روش هیدروترمال و رفلاکس، $LiMnO_2$ را تولید و با حرارت دادن آن در دمای $400^\circ C$ پیش‌ماده $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ و متعاقباً جاذب اکسید منگنز $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ را تولید نمودند.

در تحقیقی دیگر وانگ^۸ و همکارانش [۲۱] جاذب‌های اسپینلی لیتیم منگنز را به روش رسوب‌دهی هم‌زمان سنتز نمودند. قدرت جذب نسبتاً بالای این جاذب 8 mg/g، استفاده از آن برای استخراج لیتیم از آب دریا را مناسب نشان می‌داد.

در ادامه سان^۸ و همکارانش [۲۲] با دو روش هیدروترمال و واکنش فاز جامد چهار جاذب لیتیومی از چهار پیش‌ماده β - MnO_2 ، $LiMn_2O_4$ ، $Li_4Mn_5O_{12}$ و $QubicMnO_2$ تولید کردند. این جاذب‌های اسپینلی لیتیم-منیزیم به دلیل توانایی جذب و دفع مناسب یون Li^+ کاربرد گسترده‌ای در کاتد باتری‌های لیتیومی و استخراج لیتیم از آب دریا داشتند.

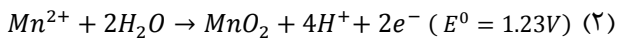
⁵spinel⁶Wang⁷Chitrahah⁸Sun¹Precursor²Vol'khin³Hunter⁴Zhang

جهت حذف آب، در دمای $100^\circ C$ خشک شدند. هر یک از پودرهای خشک شده به ترتیب به مدت ۶ و ۱۲۰ ساعت در دمای $650^\circ C$ و $400^\circ C$ کلسینه شده تا پیشماده‌های نهایی LMO_1 و LMO_2 تولید شوند.

استخراج لیتیم از هر یک از پیشماده‌های تولید شده با هم زدن ۴ گرم از نمونه‌ها در ۵۰۰ میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک ۰/۵ مولار طی ۱۲۰ ساعت تا استخراج کامل یون لیتیم ادامه یافت. سپس مواد اسیدشویی شده فیلتر شده و با آب دیونیزه شسته شدند و در دمای $100^\circ C$ به مدت ۸ ساعت برای تهیه جاذب‌های یونی نهایی MnO_2 ، با عناوین HMO_1 و HMO_2 خشک شدند. واکنش شیمیایی معادله (۱)، ترکیبی از دو نیم واکنش (۲) و (۳) می‌باشد.

بر اساس مقادیر E^0 ، مقدار ΔG^0 واکنش (۱) برابر با 151 KJ/mol - بوده که بر گرایش بسیار زیاد واکنش جهت پیشرفت به سمت راست معادله دلالت دارد.

(۱)



۲-۲- خصوصیت سنجی مواد

خواص فازی نمونه‌ها با آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج (XRD , PHILIPS, X³ pert-MPD, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی ذرات نیز با استفاده از اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM, Tescan Vega-II) انجام شد. آنالیز شیمیایی مقدار اولیه لیتیم موجود در محلول و مقدار باقی‌مانده پس از جذب با استفاده از دستگاه ICP مدل (VARIAN 715-ES) بررسی گردید.

۲-۳- ایزوترم جذب و سینتیک واکنش

ایزوترم جذب لیتیم با هم زدن ۱۰۰ میلی‌گرم از هر یک از جاذب‌های یونی سنتز شده در ۱۰۰ میلی لیتر محلول LiOH، با pH محلول بافر ۹ و با غلظت‌های اولیه لیتیم به ترتیب (۱/۸، ۳/۸۳، ۵/۸۲، ۷/۶۳، ۹/۹۱، ۱۱/۵، ۱۵/۷، ۱۹/۶، ۲۳/۸ و ۲۶/۷ میلی‌مول بر لیتر) برای حدود ۱۲۰ ساعت در

همچنین تیان^۹ و همکارانش [۲۳] به بررسی سیستماتیک جاذب اکسید منگنز- لیتیم سنتز شده با یون دو ظرفیتی Mg^{2+} پرداختند. نتایج از عملکرد مناسب این جاذب در محیط‌های قلیایی حکایت داشت.

در ادامه چیتراکار و همکارانش [۲۴] با روش هیدروترمال جاذب اکسید منگنز آنتیموان لیتیم را سنتز نموده و به بررسی خواص ساختاری این ماده پرداختند. میزان جذب یون لیتیم توسط این جاذب در بهترین شرایط از 14 mg/g تجاوز نمود.

در تحقیقی مشابه ژانگ و همکارانش [۲۵] به بررسی خاصیت جذب نانوریون‌های TiO_2 پرداختند. این جاذب قابلیت کاربری برای استخراج لیتیم از آب دریا را داشته است.

در این تحقیق به منظور فراهم نمودن بستری مناسب برای استخراج لیتیم از آب دریا و شورابه‌های کشور، سعی شده تا با استفاده از روش هیدروترمال کنترل شده نسبت به سنتز جاذب یونی مورد نظر اقدام گردد. همچنین، ویژگی‌های ساختاری و خواص تبادل یونی این جاذب‌ها توسط آنالیزهای SEM، XRD بررسی و ایزوترم جذب لیتیم، سنتیک جذب و ضریب توزیع جاذب‌ها مطالعه گردیده است.

۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- سنتز جاذب یونی

آماده سازی پیش‌ماده جاذب یونی Li/MnO_2 ، با سنتز هیدروترمال کنترل شده و از طریق اکسیداسیون یون Mn^{2+} توسط $S_2O_8^{2-}$ انجام شد. برای این منظور ابتدا 0.25 مول از گریدهای آزمایشگاهی $MnSO_4 \cdot H_2O$ و $(NH_4)_2S_2O_8$ به 750 میلی لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و برای تشکیل یک محلول همگن در دمای محیط مخلوط شد و در ادامه به مدت ۱۲ ساعت به درون یک اتوکلاو فولادی ضد زنگ، سیل شده با دمای $120^\circ C$ منتقل گردید. سپس محصول جامد سیاه رنگ تولید شده فیلتر و به منظور حذف یون‌های احتمالی باقی‌مانده به طور کامل با آب دیونیزه شستشو گردید. در ادامه رسوب سیاه رنگ باقی‌مانده با عنوان (MO) به مدت ۸ ساعت در دمای $100^\circ C$ در هوای ثابت خشک شد.

پیش‌ماده‌های اولیه متناظر Li/MnO_2 ، با عناوین LMO_1 و LMO_2 به ترتیب با اشباع مرطوب^{۱۰} محلول آبی (۱ مولار با نسبت مولی $Li/Mn=0.6$) و $LiOH \cdot H_2O$ و $LiNO_3$ به پودر MO تهیه شدند. در ادامه سوسپانسیون‌های مذکور به طور جداگانه

^۹Tian

^{۱۰}Wet impregnation

مورفولوژی محصولات ایفا می‌نمایند [۲۶]. طبق تحقیقات انجام شده افزایش میزان SO_4^{2-} منجر به کاهش نرخ تشکیل Mn^{4+} و نتیجتاً کاهش نرخ تشکیل گونه‌های مختلف کریستالی MnO_2 خواهد شد. لذا غلظت واکنش دهنده‌ها دارای اثرات متفاوتی بر نرخ تشکیل گونه‌های کریستالی بوده و در تهیه ساختارهای گوناگون کریستال MnO_2 به کار می‌رود [۲۶]. در پیش‌ماده $Li_{1.12}Mn_{1.7}O_4$ با کد LMO₁ تقریباً کلیه بازتاب‌ها به فاز کوپیک با کد استاندارد [S.G:Fd3m (227) JCPDS 1-082-0322] منطبق می‌شوند. وجود چندین پیک پراش ضعیف در الگوی XRD پیش‌ماده تولید شده به حضور مقادیر اندک از فاز منو کلینیک Li_2MnO_3 مربوط می‌شود که احتمالاً از درجه حرارت نسبتاً بالای کلسیناسیون در $650^\circ C$ نتیجه شده است.

لیکن در پیش‌ماده $Li_{1.35}Mn_{1.62}O_4$ فاز کریستالی اصلی [S.G:Fd3m (227), JCPDS 1-088-1087] می‌کند استاندارد - باشد. همچنین حضور چندین پیک پراش ضعیف در $33/04^\circ$ ، $34/76^\circ$ و $55/54^\circ$ به حضور مقادیر جزئی از فاز منو کلینیک $MnOOH$ بر روی این سایت‌ها دلالت دارد.

بازتاب‌های حاصل از جاذب HMO_1 می‌توانند به فاز کوپیک $Li_{0.115}MnO_2$ با کد [S.G: Fd3m (227) JCPDS 1-82-2168] تخصیص داده شوند. علاوه بر این Li_2MnO_3 به صورت ناخالصی باقی‌مانده از مرحله قبل، جاذب تولیدی را همراهی می‌کند. اما پیک‌های پراش HMO_2 می‌توانند به تشکیل فاز کوپیک $Li_{0.05}Mn_2O_4$ دلالت داشته باشند. این مساله از این واقعیت ناشی می‌شود که برخی اتم‌های لیتیم، جایگزین اتم‌های منگنز در سایت‌های (16d) اکتاهدرال شده که این موضوع افزایش وضعیت شیمیایی منگنز از $+3/5$ به $+4$ را سبب و پیوند شیمیایی قوی‌تر بین $Mn^{4+} - O^{2-}$ را موجب شده است [۲۱]. فشردگی بیشتر در شبکه Mn-O ثبات بیشتر اسپینل پس از استخراج یون Li^+ را سبب می‌شود [۲۷، ۲۱]. نتیجتاً عمده یون‌های لیتیم موجود در پیش‌ماده از ساختار اسپینلی خارج شده و توانسته‌اند با پروتون‌های موجود در محلول تحت واکنش جا بجا شوند. لذا جاذب یونی HMO به صورت یک ماده آبدار با فرمول $MnO_2 \cdot xH_2O$ قابل شناسایی می‌باشد. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که الگوهای XRD کریستالیزاسیون پودر جاذب و پیش‌ماده کاملاً مشابه و پیش‌ماده Li-Mn-O و جاذب یونی MnO_2 یک فاز کوپیک مشابه با کاهش جزئی در مقادیر ثابت شبکه در نتیجه تبدیل پیش‌ماده به جاذب و جانشینی پروتون با شعاع اتمی کمتر به جای یون لیتیم در شبکه Mn-O نشان می‌دهند.

دمای محیط انجام شده است. پس از رسیدن به تعادل، غلظت لیتیم شناور در محلول با استفاده از دستگاه ICP تعیین شد. ظرفیت تبادل یا مقدار یون فلزی جذب شده بر هر گرم جاذب یونی MnO_2 در شرایط تعادل مطابق معادله (۴) تعیین گردید.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (4)$$

سینتیک جذب یون لیتیم نیز با هم زدن (۲۵۰ rpm) ۱۰۰ میلی‌گرم از هر یک جاذب‌های یونی در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بافر LiOH (با pH=۹) با غلظت اولیه یون لیتیم برابر با ۱۵/۷۱ mmol/L (معادل ۱۱۰ ppm) در دمای محیط انجام شد و غلظت محلول شناور لیتیم با ICP در زمان‌های مختلف واکنش تا رسیدن به تعادل تعیین شد. مقدار لیتیم جذب شده به ازای هر گرم از جاذب یونی MnO_2 نیز طبق معادله (۴) محاسبه شده است.

۲-۴- بررسی انتخاب پذیری جاذب

اندازه‌گیری رفتار جذب لیتیم در مقایسه با سایر یون‌های موجود در محلول با هم زدن ۱۰۰ mg هر یک از جاذب‌های یونی HMO_1 و HMO_2 در ۱۰ ml محلول غنی شده از یون‌های لیتیم، سدیم، پتاسیم و منیزیم، با pH بافر برابر ۱۰ برای ۱۲۰ ساعت و در دمای محیط انجام شد. پس از رسیدن به تعادل، غلظت یون‌های فلزی شناور در محلول تعیین گردید. ضریب توزیع (K_d)، فاکتور جداسازی (α_{Me}^{Li}) و فاکتور تغلیظ (C_F) با توجه به روابط (۵)، (۶) و (۷) محاسبه شده است.

$$K_d = \frac{Q_e(Me)}{C_e(Me)} \quad M_e: Li, Na, K, Mg \quad (5)$$

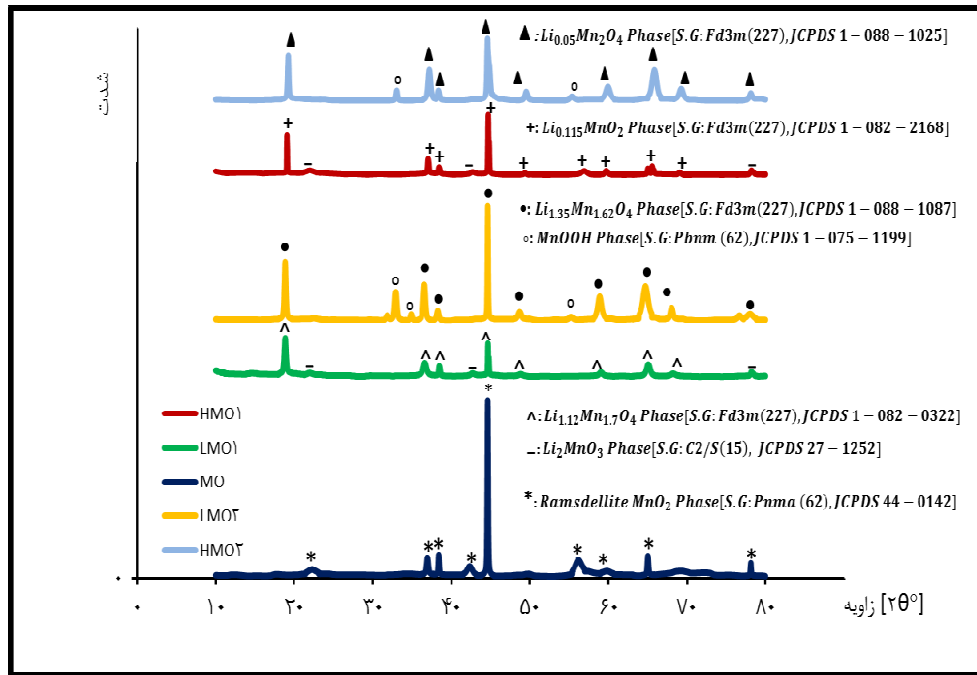
$$\alpha_{Me}^{Li} = \frac{K_d(Li)}{K_d(Me)} \quad (6)$$

$$C_F = \frac{Q_e(Me)}{C_0(Me)} \quad (7)$$

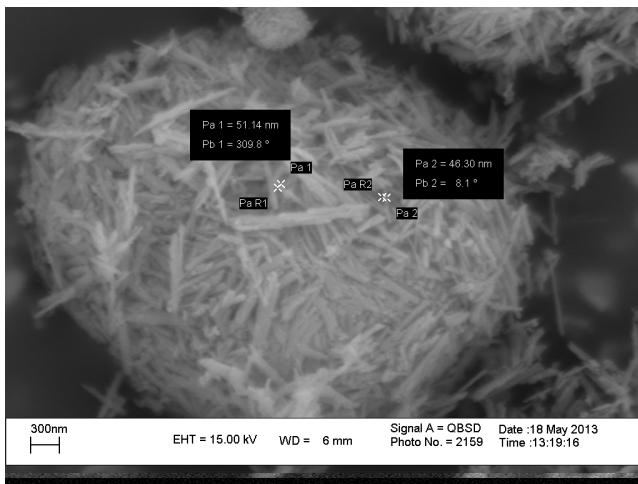
۳- ارائه و تحلیل نتایج

۳-۱- خصوصیات مواد سنتز شده

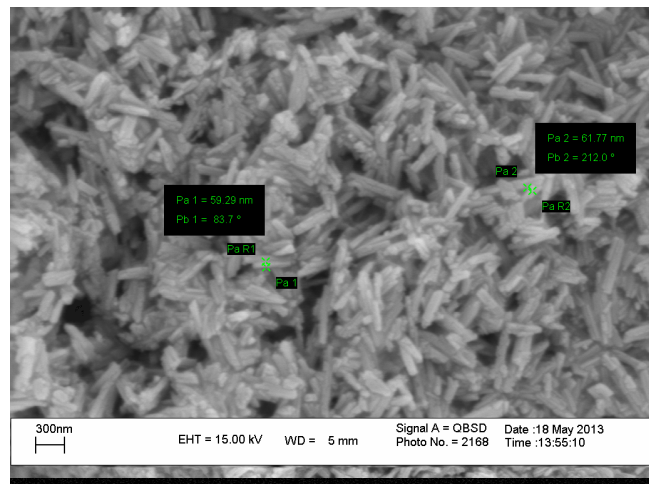
الگوهای XRD مربوط به MnO_2 ، پیش‌ماده Li-Mn-O و جاذب یونی MnO_2 در شکل (۱) نشان داده شده است. بازتاب MO می‌تواند به فاز اورتورومبیک Ramsdellite- MnO_2 با کد استاندارد [S.G:Pnma (62), JCPDS 44-0142] مربوط شود. بدیهی است که یون‌های NH_4^+ ، Mn^{2+} و آنیون‌های همراه SO_4^{2-} ، $S_2O_8^{2-}$ نقش مهمی در تعیین ساختار کریستالی و



شکل (۱): الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده MO، LMO و HMO



(b)



(a)

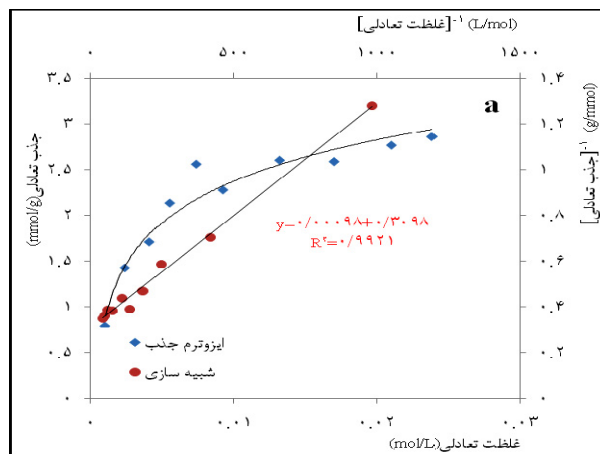
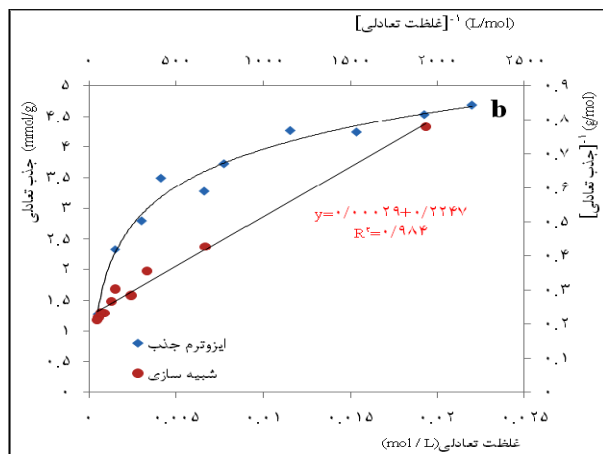
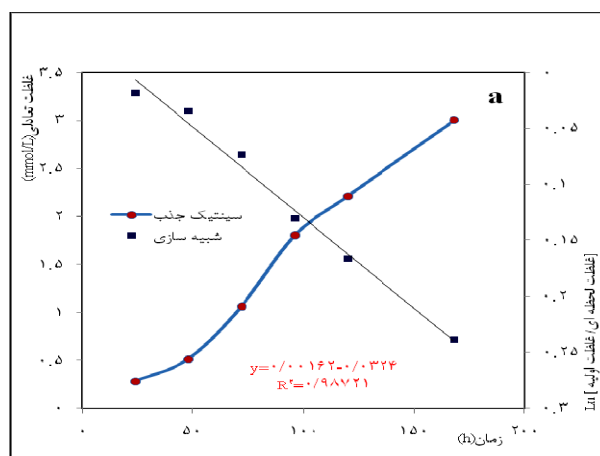
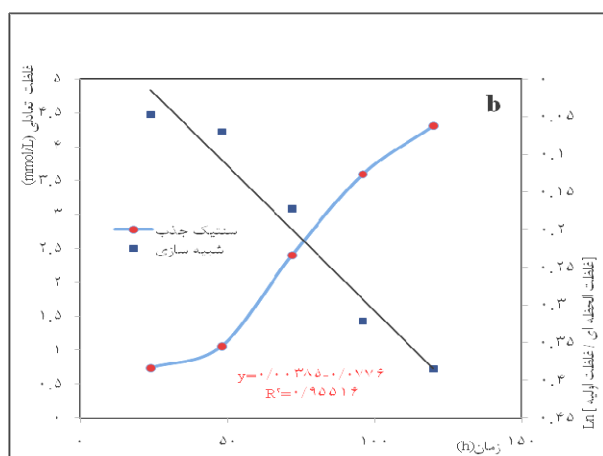
شکل (۲): تصویر SEM جاذب یونی a: HMO_1 و b: HMO_2

تصاویر حضور مقدار زیادی ذرات کروی شکل با مورفولوژی خارجیتی حاصل از تجمع نانو لوله‌ها را نشان می‌دهد. در تحقیق حاضر، میانگین ابعاد نانو لوله‌های سنتز شده جاذب در محدوده ابعادی 50×800 نانومتر (طول \times قطر) تعیین شده است. در تصاویر مشخص است که جاذب HMO_2 در مقایسه با جاذب HMO_1 از محدوده ابعادی کوچک‌تری برخوردار می‌باشد. هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد سطح موثر ذرات افزایش یافته و در نتیجه جذب سطحی لیتیم افزایش می‌یابد [۳۰]. اما افزایش ظرفیت جذب در واقع به ساختار ویژه ذرات جاذب خصوصاً ساختار متخلخل داخلی‌شان مربوط می‌شود.

علاوه بر این پیک‌ها به سمت مقادیر بالاتر 2θ جابجا شده‌اند. طبق قانون براگ $n\lambda = 2d\sin\theta$ جابجایی پیک‌ها به مقادیر بالاتر از 2θ می‌تواند با کاهش فاصله بین صفحات (d) طی فرآیند حذف لیتیم مرتبط باشد که در نتیجه یون‌های کوچک‌تر (H^+) موقعیت یون‌های بزرگ‌تر (Li^+) را اشغال می‌کنند [۲۸، ۲۹].

تصاویر SEM جاذب‌های یونی HMO_1 و HMO_2 به ترتیب در شکل‌های (۲a) و (۲b) نشان داده شده است. نتایج موجود بر تشکیل مورفولوژی مشابه برای دو نمونه با اندکی اختلاف در اندازه ذرات، در نتیجه تغییر شرایط سنتز حکایت دارد. این

¹¹Bragg's Law

شکل (۳): ایزوترم جذب جاذب یونی (HMO₁) a: و (HMO₂) b:شکل (۴): سینتیک جذب جاذب یونی (HMO₁) a: و (HMO₂) b:

شکل‌های (۴a) و (۴b) سینتیک جذب لیتیم توسط جاذب‌های یونی HMO₁ و HMO₂ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که میزان جذب به خوبی با سینتیک مرتبه اول تطابق داشته و ثابت نرخ جذب جاذب‌های ۱ و ۲ بسیار آهسته و به ترتیب برابر با $4/5 \times 10^{-7} S^{-1}$ و $1/0.7 \times 10^{-6} S^{-1}$ می‌باشد. لذا سرعت جذب لیتیم با جاذب HMO₂ بیش از HMO₁ می‌باشد.

۳-۳- انتخاب پذیری جاذب‌ها و تعیین ضریب توزیع

جداول (۱) و (۲) انتخاب‌پذیری جاذب‌های یونی HMO₁ و HMO₂ در جذب لیتیم در مقایسه با رفتار جذب سایر یون‌های همراه در محلول غنی شده با یون‌های Li^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ را نشان می‌دهد. ضرائب توزیع تعادلی (K_d) جاذب HMO₂ برای یون لیتیم برابر با $14316/6 ml/g$ بوده که حدود $2/25$ برابر بیشتر از جاذب یونی HMO₁ با $6356/8 ml/g$ می‌باشد که این از پیشرفت چشمگیر انتخاب‌پذیری جاذب یونی حکایت دارد.

لذا کاهش اندازه ذرات علی‌الخصوص کاهش اندازه طولی ذرات جاذب موجب شده تا یون لیتیم موجود در محلول به واسطه کوتاه شده مسیر تبادل بین پروتون و یون لیتیم، ساده‌تر و سریع‌تر جذب گردد.

۲-۲- بررسی ایزوترم جذب لیتیم و سینتیک واکنش آن

شکل‌های (۳a) و (۳b) به ترتیب ایزوترم جذب لیتیم توسط جاذب‌های یونی HMO₁ و HMO₂ را نشان می‌دهند.

واضح است که فرآیند تبادل یون لیتیم به خوبی با ایزوترم لانگمیر $\frac{1}{q_e} = \frac{K_L}{q_m} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$ تطابق داشته و حداکثر میزان لیتیم جذب شده به ازای هر گرم از جاذب‌های (۱) و (۲) به ترتیب برابر با $3/23 mmol/g$ (معادل $23 mg/g$) و $4/45 mmol/g$ (معادل $45 mg/g$) با ثابت لانگمیر (K_L) به ترتیب برابر با $3/17 \times 10^{-3} mol/l$ و $1/29 \times 10^{-3} mol/l$ قابل محاسبه می‌باشد.

جدول (۱): جذب انتخابی یون لیتیم با جاذب HMO_1

یون فلزی	غلظت اولیه (mmol/L)	غلظت تعادلی (mmol/L)	جذب تعادلی (mmol/g)	فاکتور تغلیظ (ml/g)	ضریب توزیع (ml/g)	فاکتور جداسازی
Li^+	۱۶/۸۷	۰/۲۶	۱/۶۶	۹۸/۴۵	۶۳۵۶/۸	۱
K^+	۱۶/۸۶	۱۳/۸۷	۰/۳	۱۷/۶۹	۲۱/۵	۲۹۵/۷۲
Na^+	۱۷/۶۱	۱۴/۷	۰/۲۹	۱۶/۵۳	۱۹/۸	۳۲۰/۹۶
Mg^{2+}	۱۲/۳۸	۱۱/۰۹	۰/۱۳	۱۰/۳۹	۱۱/۶	۵۴۸/۳

جدول (۲): جذب انتخابی یون لیتیم با جاذب HMO_2

یون فلزی	غلظت اولیه (mmol/L)	غلظت تعادلی (mmol/L)	جذب تعادلی (mmol/g)	فاکتور تغلیظ (ml/g)	ضریب توزیع (ml/g)	فاکتور جداسازی
Li^+	۱۶/۸۷	۰/۱۱۷	۱/۶۷۵	۹۹/۳	۱۴۳۱۶/۶	۱
K^+	۱۶/۸۶	۱۵/۳	۰/۱۵۵	۹/۲۲	۱۰/۱۵	۱۴۰۹/۶
Na^+	۱۷/۶۱	۱۵/۵	۰/۲۱	۱۱/۷۶	۱۳/۳۳	۱۰۷۳/۹۸
Mg^{2+}	۱۲/۳۸	۱۱/۹۱	۰/۰۴۷	۳/۷۸	۳/۹۲	۳۶۴۲/۹

ظرفیت جذب 31 mg/g از قابلیت جذب مناسب‌تری نسبت به نمونه‌های مشابه تولید شده برخوردار است. انتخاب‌پذیری جاذب‌ها با مطالعه ضریب توزیع تعادلی (K_d) گونه‌های سنتز شده، از کارایی نسبتاً بالای آن‌ها در جذب انتخابی یون لیتیم در حضور سایر یون‌های منگنز، سدیم و پتاسیم حکایت دارد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که فرآیند جذب به خوبی با ایزوترم لانگمیر تطابق داشته و از سنتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. ثابت‌های سینتیکی نرخ جذب، بسیار پایین و بر کند بودن فرآیند جذب تاکید داشته است. نانو کریستال جدید MnO_2 به عنوان جاذبی کارآمد از پتانسیل کافی برای استخراج لیتیم از شورابه‌ها و آب دریا برخوردار است.

علائم اختصاری و نمادها

MO: اکسایشگر اولیه اکسید منگنز

LMO: پیش‌ماده اسپینلی اکسید لیتیم منگنز

HMO: جاذب نهایی لیتیم

Q_e : مقدار جذب تعادلی جاذب مورد نظر (mmol/g)

Q_m : حداکثر میزان جذب با جاذب مورد نظر (mmol/g)

C_e : غلظت تعادلی یون فلزی مورد نظر (mmol/L)

C_0 : غلظت اولیه یون فلزی مورد نظر (mmol/L)

V: حجم محلول (ml)

W: وزن جاذب (g)

K_L : ثابت لانگمیر (mol/l)

K_d : ضریب توزیع (ml/g)

انتخاب‌پذیری نسبتاً بالای یون لیتیم می‌تواند به خوبی با تاثیر شبکه اسپینلی جاذب یونی با تونل‌های سه بعدی (1×3) با اندازه مناسب برای تثبیت یون لیتیم در فاز کوبیک جاذب یونی MnO_2 حاصله از پیش‌ماده Li-Mn-O توضیح داده شود. نتیجتاً یون لیتیم می‌تواند طی فرآیند جذب، به تونل‌های (1×3) وارد شده درحالیکه سایر یون‌های فلزی تنها می‌تواند روی سایتهای سطحی جاذب به دلیل شعاع یونی بزرگترشان جذب شوند [۲۱، ۲۹، ۳۰].

همچنین نتایج نشان می‌دهد که حضور یون‌های Na^+ ، K^+ و Mg^{2+} تاثیر بارزی بر جذب یون Li^+ طی فرآیند تبادل یونی نداشته و از این رو اختلاف بین فاکتور تغلیظ (C_F) یون لیتیم و سایر یون‌های فلزی کاملاً مشهود است [۲۱، ۲۹].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق برای نخستین بار در کشور، جداسازی لیتیم و جذب انتخابی آن از منابع آبی با سنتز جاذب یونی نانو ساختار MnO_2 مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مقدماتاً اکسید منگنز نانو ساختار با روش هیدروترمال کنترل شده سنتز و ضمن اشباع مرطوب در دو محلول لیتیمی با پایه نمکی مختلف شامل $LiOH \cdot H_2O$ و $LiNO_3$ دو پیش‌ماده جدید تولیدگردید. سپس با شستشوی پیش‌ماده‌های تولید شده در محیط اسیدی، جاذب‌های یونی مورد نظر سنتز شدند. تصاویر SEM، مورفولوژی جاذب‌های یونی مورد نظر را به صورت نانو لوله‌هایی با ابعاد حدود 800×50 نانومتر (طول \times قطر) نشان داده است. همچنین نتایج نشان داد که جاذب یونی مورد نظر با

- [12] R. Chitrahah, H. Kanoh, Y. Kim, Y. Miyai, and K. Ooi, (2001) "Synthesis of layered-type hydrous manganese oxides from monoclinic-type LiMnO_2 ", *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 69–76.
- [13] R. Chitrahah, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi, (2001) "Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 2054–2058.
- [14] H. Berg, H. Rundlov, and J. O. Thomas, (2001) "The LiMn_2O_4 to $\lambda\text{-MnO}_2$ phase transition studied by in situ neutron diffraction" *Solid State Ionics*, 144, 65–69.
- [15] W. J. Li, E. W. Shi, Z. Z. Chen, and Z. W. Yin, (2002) "Solvothelmal synthesis of superfine $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ powders", *Journal of Solid State Chemistry*, 163, 132–136.
- [16] W. Kuczka, (2002) "Structural stability of MnO_2 polymorphs and their reactivity vs. lithium", *Electrochemistry Communications*, 4, 669–673.
- [17] K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, (1987) "Ion-exchange properties of ion-sieve type manganese oxides prepared by using different kinds of introducing ions", *Separation Science and Technology*, 22, 1779–1789.
- [18] Q. H. Zhang, Sh. P. Li, Sh. Y. Sun, Xi. Sh. Yin, and J. G. Yu, (2009) "Lithium selective adsorption on 1-D MnO_2 nanostructure ion-sieve", *Advanced Powder Technology*, 20, 432–437.
- [19] Q. H. Zhang, Sh. Y. Sun, X. Sh. Yin, and J. G. Yu, (2010) " LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption", *Chemical Engineering Science*, 65, 169–173.
- [20] L. Wang, R. Liu, H. Y. Li, and Ch. G. Meng, (2006) "Correlation between Li^+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor", *Solid State Ionics*, 177, 1421–1428.
- [21] L. Wang, and W. Ma, (2009) "Preparation of lithium ion-sieve and utilizing in recovery of lithium from seawater", *Front. Chem. Eng. China*, 3(1), 65–67.
- [22] Sh. Y. Sun, Xi. Song, Q. H. Zhang, J. Wang, and J. G. Yu, (2011) "Lithium extraction/insertion process on cubic Li-Mn-O precursors with different Li/Mn ratio and morphology", *Adsorption*, 17, 881–887.
- [23] L. Tian, and M. Han, (2010) "Adsorption behavior of Li^+ on nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide", *Chemical Engineering Journal*, 156, 134–140.
- [24] R. Chitrakar, Y. Makita, Y. Miyai, and K. Ooi, (2000) "Synthesis of spinel-type lithium antimony manganese oxides and their Li^+ extraction/ion insertion reactions", *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2325–2329.
- [25] Q. H. Zhang, Sh. Y. Sun, Xi. Sh. Yin, and J. G. Yu, (2010) "Lithium selective adsorption on low-

 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$: فاکتور جداسازی C_F : فاکتور تغلیظ (ml/g) n : مرتبه بازتاب نمایانگر تعداد صفحه‌های کریستالی λ : طول موج (Å) d : فضای بین صفحات (Å) θ : زاویه براگ (°)

مراجع

- [1] A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, (1996) "Synthesis of layered LiMnO_2 as electrode for rechargeable lithium batteries", *Nature*, 381, 499–500.
- [2] B. Annundsen, and J. Paulsen, (2001) "Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides", *Advanced Materials*, 13, 943–956.
- [3] M. M. Thackeray, (1997) "Manganese oxides for lithium batteries", *Progress in Solid State Chemistry*, 25, 1–71.
- [4] M. Tsuji, and M. Abe, (1984) "Synthetic inorganic ion-exchange materials. Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide as an ionexchange material and their ion-exchange selectivities towards alkali and alkaline earth metal ions", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 253–274.
- [5] S. B. Kannugo, and K. M. Paride, (1984) "Interfacial behavior of some synthetic MnO_2 samples during their adsorption of Cu^{2+} and Ba^{2+} from aqueous solution at 300 K", *Journal of Colloid Interface Science*, 98, 252–260.
- [6] M. J. Gray, and M. A. Malati, (1979) "Adsorption from aqueous solution by manganese dioxide. II. Adsorption of some heavy metal cations", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 29, 135–144.
- [7] L. S. Balistrieri, and J. W. Murray, (1982) "The surface chemistry of delta- MnO_2 in major ion seawater", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1041–1052.
- [8] S. M. Hasany, and M. H. Chaudhary, (1981) "Adsorption studies of strontium on manganese dioxide from aqueous solutions", *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 32, 899–904.
- [9] K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, (1986) "Recovery of lithium from seawater by manganese oxide adsorbent", *Separation Science and Technology*, 21, 755–766.
- [10] J. C. Hunter, (1981) "Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda\text{-MnO}_2$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 39, 142–147.
- [11] S. Bach, J. P. Ramos, and N. Baffier, (1995) "Synthesis and characterization of lamellar MnO_2 obtained from thermal decomposition of NaMnO_4 for rechargeable lithium cells", *Journal of Solid State Chemistry*, 120, 70–73.

- ultrasonic spray pyrolysis”, *Solid State Ionics*, 181, 1425–1428.
- [29] Y. Kameshima, A. Yoshizawa, A. Nakajima, and K. Okada, (2009) “Solid acidities of SiO_2 – TiO_2 /montmorillonite composites synthesized under different pH conditions”, *App Clay Science*, 46(2), 181-184.
- [30] M. Ahmadzadeh Tofighy, and T. Mohammadi, (2012) “Application of Taguchi experimental design in optimization of desalination using purified carbon nanotubes as adsorbent” *Materials Research Bulletin*, 47, 2389- 2395.
- dimensional titania nano ribbons”, *Chemical Engineering Science*, 65, 165-168.
- [26] Q. H. Zhang, Sh. Sun, Sh. p Li, H. Jiang, and J. G. Yu, (2007) “Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 ”, *Chemical Engineering Science*, 62, 4869 – 4874.
- [27] Sh.Y.Sun, Xi. Song, Q. H.Zhang, J. Wang, and J. G. Yu, (2011) “Lithium extraction/insertion process on cubic Li-Mn-O precursors with different Li/Mn ratio and morphology”, *Adsorption*, 17 (2011) 881-887.
- [28] C. Özgür, (2010) “Preparation and characterization of $LiMn_2O_4$ ion-sieve with high Li^+ adsorption rate by

Selective separation of lithium ions by MnO₂ nanocrystals

Saeed Zandevakili¹, Maryam Ehteshamzadeh², mohammad ranjbar^{1,*}

1. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran.
2. Department of Material Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

ABSTRACT

The main objective of this study was synthesis of proper ion sieves for selective extraction of lithium from solutions. Therefore, in the first stage, MnO₂ nanostructure oxidizer, spinel type Li-Mn-O precursor and lithium ion sieve of MnO₂ nanorods were synthesized under two different conditions of a controlled hydrothermal method and the structure characteristics and ion exchange ability were studied by XRD and SEM analysis. Then, the Li⁺ adsorption isotherm, kinetics and selectivity measurements were investigated, separately. The produced MnO₂ nanorods, with the size about 30–60 nm in diameter and 0.5–2 μm in length, were found to have a remarkable lithium ion-sieve property. In addition, the study on equilibrium distribution coefficients (K_d) of synthesized ion sieve indicating high selectivity for Li⁺ ions in the presence of other coexisting ions such as Na⁺, K⁺ and Mg²⁺. In addition, adsorption isotherm followed the Langmuir equation and the maximum monolayer uptake capacity of Li⁺ ions was 4.45 mmol/g estimated in the optimized condition. Consequently, it appears that the synthesized ion sieves have the adequate potential for extraction lithium from brines or seawater.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: December 03, 2013

Revised: August 20, 2014

Accepted: August 20, 2014

Key words:

Lithium

Nanostructure

MnO₂

Ion Sieve

Selectivity

Adsorption isotherm

* Corresponding author
m.ranjbar@uk.ac.ir