UDK: 546.05.541.18

Shahnoza BEGIMQULOVA,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti tayanch doktoranti,
E-mail:bshahnoza0206@gmail.com
Tel: (97) 284 02 06
Maxzuna RO'ZIQULOVA,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti magistranti,
Sherzodbek MIRZAEV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti assistenti,
Abdullo NASIMOV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti professori, t.f.d.

O'zMU PhD assistenti Xamidov A taqrizi asosida.

ZOL-GEL USULIDA OLINGAN $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) ADSORBENTLARDA LITIY IONLARINING ADSORBSIYASINI O'RGANISH

Annotatsiya

Ushbu ishda zol – gel usulida shpinel tuzilishli $LiMn_2O_4$ oksidi fazasidagi marganesni Al^{3+} bilan qisman almashtirish orqali Al^{3+} bilan modifikatsiyalangan $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ sintez qilindi. $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.8$) ning xarakteristikalari rentgen nurlari diffraksiyasi (XRD) va skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) bilan o'rganildi. Litiy ionlari adsorbsiyasi pH, adsorbent dozasi, vaqti va Li^+ konsentratsiyasining ta'siriga bog'liqligi o'rganildi.

Kalit so'zlari. $LiMn_2O_4$, shpinel, adsorbent, modifikatsiya, Li^+ adsorbsiyasi.

STUDY OF LITHIUM ION ADSORPTION ON $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.8$) ADSORBENTS PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

Annotation

In this work, Al^{3+}- modified $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ was synthesized by the sol-gel method with the partial replacement of manganese in the spinel $LiMn_2O_4$ oxide phase with Al^{3+}. The characteristics of $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.8$) were studied by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The dependence of lithium-ion adsorption on the effect of pH, adsorbent dose, time and Li^+ concentration was studied.

Key words: $LiMn_2O_4$, spinel, adsorbent, modification, Li^+ adsorption.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ НА $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.8$) АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Аннотация

В данной работе была синтезирована модифицированная $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ шпинель, с частичным замещением марганца в оксидной фазе со структурой шпинели $LiMn_2O_4$ на Al^{3+}, золь-гель методом. Изучены характеристики $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.8$) методами рентгеновской дифракции (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучена зависимость адсорбции ионов лития от влияния pH, дозы адсорбента, времени и концентрации Li^+.

Ключевые слова: $LiMn_2O_4$, шпинель, адсорбент, модификация, адсорбция Li^+.

Kirish. Litiyning resurslariga qiziqish uning qayta zaryadlanuvchi litiy ion batareyalarda va boshqa tegishli sohalarda keng qo'llanilishi tufayli ortib bormoqda. Ammo dunyodagi hozirgi litiy mineral zaxiralari keyingi yigirma yil ichida litiyga bo'lgan ehtiyojni to'ldira olmaydi [1]. Dengiz suvi va sho'r ko'llar litiyning kelajakdagi muhim manbalari sifatida odamlarning etiborini tortdi, dengiz suvidagi litiy konsentratsiyasi juda past bo'lsa ham (0,17 mg dm^{-3}). O'zbekiston hududida ko'p miqdorda litiyni o'z ichiga olgan ko'plab tuzli ko'llar mavjud, masalan, Aydarko'l, Tuzkan ko'li, Sudoche ko'li, Arnasoy ko'llari, Dengiz ko'li. Shu sababli, tuzli ko'llar sho'rligidan litiyni qayta ishlashning to'g'ri texnologiyasini ishlab chiqishda katta ahamiyatga ega.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Tuzli ko'llar va dengiz suvlari litiyning muhim manbalari hisoblanadi, ammo Li^+ ning past konsentratsiyasi va Na^+, K^+, Mg^{2+} va Ca^{2+} kabi ko'p miqdordagi mavjud ionlar tufayli aralash eritmadan Li^+ ionlarini olish qiyin [2]. Litiyni ajratib olish uchun ko'plab texnologiyalar, shu jumladan erituvchi ekstraksiyasi, membrana texnologiyasi va adsorbsiya usullari qabul qilingan, ammo yuqori selektiv adsorbsiyadan foydalanish past konsentratsiyali eritmalardan Li^+ ni olishning eng istiqbolli va ekologik xavfsiz texnologiyalaridan biri sifatida aniqlangan.

Ion almashinuvi adsorbsion texnologiyasidan foydalangan holda tuzli ko'llardan yoki dengiz suvidan Li^+ ionlarini qayta tiklash uchun asosiy bosqich yuqori Li^+ adsorbsion quvvati va kam miqdorda marganes erishi bilan adsorbentlarni tayyorlashdir. Litiy ionli elaklar sifatida shpinel tuzilishga ega marganes oksidlari, jumladan $LiMn_2O_4$, $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$, va $Li_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ o'zlarining noyob teshiklari tufayli mukammal adsorbsion xususiyatlarga ega. Ayniqsa, $LiMn_2O_4$ eng yuqori nazariy Li^+ yutilishiga ega, ammo kislota bilan ishlov berish jarayonida hali ham ma'lum miqdorda Mn yo'qotilishi kuzatilmoqda, bu esa uni sanoatda keyingi bosqichlarda qo'llashga to'sqinlik qiladi [3].

Li-Mn shpinellarining o'zgarishi adsorbsiya qobiliyatini oshirishga va kislota eritmalari bilan aloqada marganes yo'qotilishini kamaytirishga imkon beradi. Ko'pincha shpinel tuzilmasi doimiy valentli metallar (magniy, aluminiy) yoki mis, rux, temir, nikel va titan kabi o'tish metallari bilan legirlash yordamida o'zgartiriladi. Bu holda Li–O bog'lanish uzunligi ortadi va Mn–O bog'lanish uzunligi metall va kislorod atomlari o'rtasida hosil bo'lgan kuchli ion bog'lanishlari tufayli kamayadi, bu esa shpinel tuzilmasining doimiy panjarasining kamayishiga olib keldi. Bu tuzilmali barqarorlikning oshishiga olib keladi va natijada marganesning erishini murakkablashtiradi. Bunday holda, kiritilayotgan kation-dopantning tabiati ta'sirini, uning konsentratsiyasini, shuningdek o'zgartirilgan Li-Mn shpinellarini sintez qilish sharoitlarini tizimli o'rganishni talab qiladi [4]. Umuman olganda, adsorbsiya qobiliyatini yaxshilash va Li-Mn shpinelining Mn yo'qotilishini bir vaqtning o'zida bir ionli doping yo'li bilan kamaytirish qiyin. Kationli doping Mn ning erish yo'qotilishini kamaytiradi, anionli doping esa Li^+ ning adsorbsion qobiliyatini oshiradi [5-6]. Biroq, kation va anion bilan qo'shilgan Li-Mn shpineli hali ham tadqiqot uchun bo'sh maydon bo'lib qolmoqda.

Adsorbsion eritmaning boshlang‘ich pH qiymati sorbsiyani o‘rganishda e’tiborga olinishi kerak bo‘lgan muhim omil hisoblanadi. Garchi ba’zi tadqiqotchilar eritmaning pH qiymatining Li^+ ning qabul qilinishiga muhim ta’sir ko‘rsatishini aniqlagan bo‘lsada [7-12], ion elaklari bilan Li^+ ning o‘zlashtirilishiga pH ta’siri va o‘zgarishi bo‘yicha bir nechta tadqiqotlar mavjud. Bundan tashqari, metall ionlarining adsorbsiyasi yoki ion almashinuvi jarayonida sezilarli pH o‘zgarishi aniqlanganligi haqida ma’lumotlar mavjud [13-15]. Barqaror pH qiymatini ushlab turish yoki hech bo‘lmaganda sorbsiya muvozanatini o‘rganish va ionlarni qabul qilish qobiliyatini o‘rganish uchun pH o‘zgarishini kuzatish juda muhimdir [16].

Shuni ta’kidlash kerakki, zol-gel sintezi Li-Mn shpinellarini olishning eng maqbul usullaridan biri hisoblanadi, bu uning sodda yo‘l bilan amalga oshishi, suv muhitida sintez o‘tkazish tufayli ekologik toza bo‘lishi hamda zol, zol-gelni shakllantirish va gidrogelni kserogelga o‘tishi, keyingi issiqlik bilan ishlov berishdagi turli xil sharoitlarda olinayotgan oksidlarning g‘ovakli tuzilishi va morfologiyasi parametrlarining tartibga solish imkoniyati bilan bog‘liqdir [17].

Ushbu ish zol-gel usulida $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0,7$) shpinel sintezining qonuniyatlarini o‘rganish va Al^{3+} bilan modifikatsiyalangan Li-Mn adsorbentlarining fazaviy tarkibi, tuzilishi va adsorbsion xossalariga ta’sir qiluvchi asosiy omillarni aniqlashga qaratilgan.

Tadqiqot metodologiyasi. Sintez uchun $LiNO_3$, $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ va $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ ning suvli eritmalari prekursor sifatida ishlatildi, ular $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0,7$) tarkibli oksidlarni olish uchun turli xil nisbatda aralashtirildi. Faollashtiruvchi modda sifatida limon kislota ishlatildi.

Litiy nitrat ($LiNO_3$), marganes (II) nitrat ($Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) va aluminiy nitrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ning stoxiometrik miqdori distillangan suvda eritilib, bir nechta tiniq eritmalar hosil qilindi. Keyin eritmalarga limon kislotasi eritmasidan qo‘shilib, hona haroratida 1 soat davomida aralashtirildi. (Limon kislotasi)/(Li+Al+Mn) ning mol nisbati 1:1 qilib olindi. Keyinchalik tayyorlangan aralashmalar quruq prekursorlarni olish uchun 12 soat davomida 120 ° C ga qizdirildi. Nihoyat, hosil bo‘lgan prekursorlar havoda 700 °C da 7 soat davomida kuydirildi.

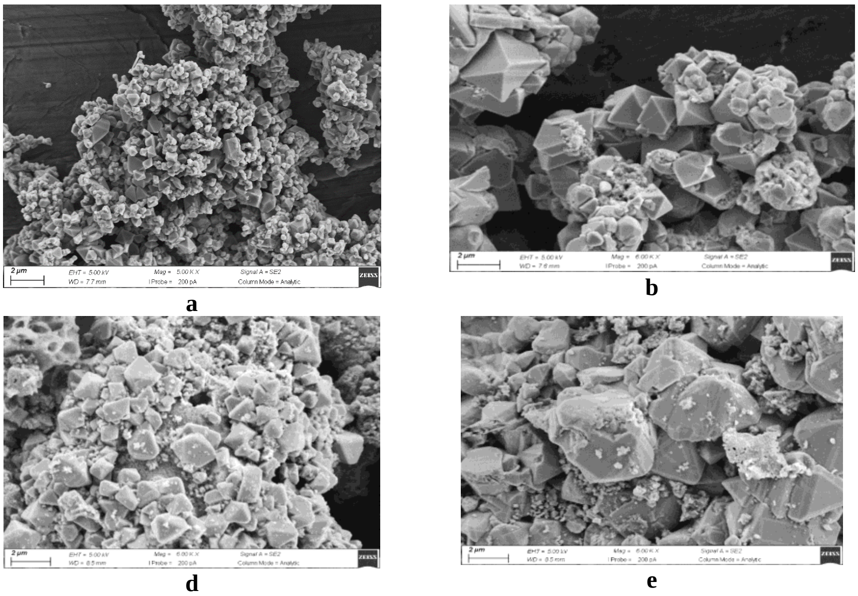
Shpineldagi Al tarkibiga ko‘ra $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ shpineldagi x ning qiymatlari 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, qiymatlarda o‘zgartirildi.

Har bir $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) ning doimiy massasi (0,3 g) 50 ml HCl eritmasiga (0,1 M) 25 ° C da 24 soat davomida botirildi. $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) kislota bilan ishlov berilgandan so‘ng litiy ionli elakka aylantirildi.

$LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) ionli elaklarning doimiy massasi (0,3 g) mos ravishda 25 °C da 1 soat davomida $LiNO_3$ ning 50 ml (0,1 M) eritmasiga botirildi. Jarayon doimiy aralashtirishda olib borildi (400 rpm). Barcha aralashtirilgan eritmalarning Li^+ konsentratsiyasi 0,4 M gacha o‘zgartirildi, pH esa 2 dan 12 gacha o‘zgardi. Muvozanatga erishilgandan so‘ng ion elaklari eritmalardan filtrlash yo‘li bilan ajratildi va eritmadagi muvozanatli litiy kontsentratsiyasi aniqlandi. Litiy ion elaklar 35 °C va 45 °C da xam sinovdan o‘tkazildi. Litiy va marganes kontsentratsiyasi nur yutilish spektrofotometri (Specord 210 plus), tomonidan tahlil qilindi.

Tahlil va natijalar.

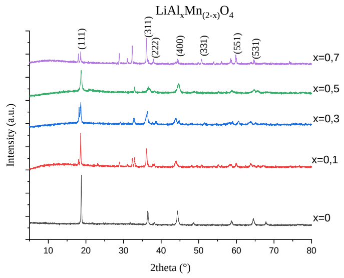
1 rasmda ko‘rsatilganidek, sirt topografiyasi sezilarli darajada o‘zgarmaganligini ko‘rish mumkin; ko‘pchilik zarrachalarning o‘lchamlari 0,1-0,3 mkm oralig‘ida bo‘ladi, bu yetarlicha kichik va ionli diffuziya uchun foydalidir. Modifikatsiya jarayoni qisqa vaqt ichida muvozanatga erisha oladi. To‘rtta namuna o‘rtasida biroz farqlar mavjud; zarrachalar 1 (d) va (e)-rasmda o‘xshash taqsimotga ega, zarrachalar oktaedrik yoki ko‘p yuzli shaklda ekanligi 1 (b)-rasmda ko‘rinadi. Bundan tashqari, $LiMn_2O_4$ zarrachalari bilan solishtirganda, $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) zarrachalari mukammalroq bo‘lib, kristall o‘lchami biroz kichraygan. Ushbu natijalarning barchasi skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) natijalariga mos kelishini ko‘rsatadi.



a b d e

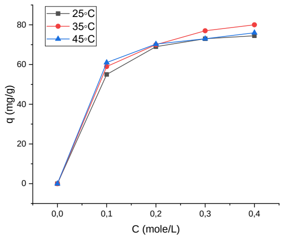
1 rasm. Sintez qilingan shpinellarning SEM tasvirlari, $LiMn_2O_4$ (a) va $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ (b, d, e) x=0,1 (b), x=0,3 (d), x=0,7 (e).

2 rasmda zol-gel usilida sintez qilingan $LiMn_2O_4$ va $LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$, $LiAl_{0.3}Mn_{1.7}O_4$, $LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ va $LiAl_{0.7}Mn_{1.3}O_4$ shpinellarning 700 °C da kuydirilgan namunalarning XRD natijalari ko‘rsatilgan. $LiMn_2O_4$ va $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \le x \le 0.7$) uchun barcha tepaliklar shpinel birikmasining bir fazasini hech qanday aralashmalarsiz tasdiqlaydi. Bunday holda, litiy-marganes oksidlarining H-shakliga aylanishi asl kristall strukturaning buzilishi bilan emas, balki yuqori 2th qiymatlari tomon siljishi bilan diffraksiya cho‘qqilari intensivligining biroz pasayishi kuzatildi.



2 rasm. $LiMn_2O_4$ va $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \leq x \leq 0{,}7$) shpinel na’munalarining rentgen nurlari diffraksiya cho‘qqilari.

Litiy ion elak tomonidan Li^+ adsorbsiyasiga temperatura va Li^+ konsentratsiyasining ta’siri 3 - rasmda keltirilgan. Adsorbsiyalangan Li^+ miqdori (mg/g) kontakt vaqtining oshishi bilan ortadi. Adsorbsiya darajasi dastlabki bosqichlarda tez o‘sib boradi, ammo keyingi bosqichlarda muvozanatga erishilgunga qadar sekinlashadi. Har xil Li^+ konsentrasiyalarida adsorbsiyaning muvozanat vaqti 24 soat ekanligi aniqlangan.



3 rasm. $LiAl_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ asosidagi litiy-ionli elak orqali Li^+ ning adsorbsiyasiga harorat va Li^+ konsentratsiyasining ta’siri

Xulosa va takliflar. Tanlangan zol-gel usuli shpinel tuzilishga ega LiMn2O4 va $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) adsorbentlarini sintez qilishda samarali usul bo‘lib chiqdi. Al^{3+} modifikatsiyasi shpinel morfologiyasiga ta’sir qilmasligi aniqlandi. $LiAl_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ adsorbent uchun monomolekulyar qatlamning maksimal adsorbsion qobiliyati 35 °C model eritma haroratida eng yuqori natijani ko‘rsatadi. Olingan adsorbentlardan Li^+ ionlarining adsorbsion-desorbsiyasining ko‘p sikllarida ulardan amaliy foydalanish istiqbollarini yanada asoslash uchun foydalaniladi.

ADABIYOTLAR

1. V.D. Dang, M. Steinberg, Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective yextractant, Yenergy 3 (1978) 325–336.
2. H. Saravaia, H. Gupta and V. Kulshrestha, Single step synthesis of a magnesium doped lithium manganese oxide ion sieve nanomaterial and a SPES/ion sieve composite membrane for the separation of lithium, RSC Adv., 2016, 6, 106980–106989.
3. F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Qian, Z. Wu and Z. Liu, Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery, Mater. Design, 2020, 194, 108867–108878.
4. Fangren Qian, Bing Zhao, Min Guo et al. / Enhancing the Li+ adsorption and anti-dissolution properties of $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ with Fe, Co doped // Hydrometallurgy 193 (2020) 105291.
5. F. Qian, M. Guo, Z. Qian, B. Zhao, J. Li, Z. Wu and Z. Liu, Enabling highly structure stability and adsorption performances of $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ by Al-gradient surface doping, Sep. Purif. Technol., 2021, 264, 118433–118442.
6. F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Qian, N. Xu, Z. Wu and Z. Liu, Enhancing the Li^+ adsorption and anti-dissolution properties of $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ with Fe, Co doped, Hydrometallurgy, 2020, 193, 105291–105300.
7. X.J. Yang, H. Kanoh, W.P. Tang, K. Ooi, Synthesis of $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1903–1909.
8. R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, A new type of manganese oxide $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ derived from $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ and its lithium ion-sieve properties, Chem. Mater. 12 (2000) 3151–3157.
9. D.W. Kim, Separation of lithium and magnesium isotopes by hydrous man-ganese(IV) oxide, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (2002) 559–563.
10. H. Koyanaka, O. Matsubaya, Y. Koyanaka, N. Hatta, Quantitative correlation between Li absorption and H content in manganese oxide spinel ʎ-MnO2,J. Electroanal. Chem. 559 (2003) 77–81.
11. K.S. Chung, J.C. Lee, E.J. Kim, K.C. Lee, Y.S. Kim, K. Ooi, Recovery of lithium from seawater using nano-manganese oxide adsorbents prepared by gel process, Mater. Sci. Forum 449–452 (2004) 277–280.
12. L. Wang, W. Ma, R. Liu, H.Y. Li, C.G. Meng, Correlation between Li+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor, Solid State Ionics 177 (2006) 1421–1428.
13. E.I. Basaldella, P.G. Vazquez, F. Iucolano, D. Caputo, Chromium removal from waster using LTA zeolites: effect of pH, J. Colloid Interface Sci. 313 (2007) 574–578.
14. S. Schiewer, B. Volesky, Modeling of the proton–metal ion exchange in biosorp-tion, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 3049–3058.
15. D.M. Zhou, Y.J. Wang, L. Cang, X.Z. Hao, X.S. Luo, Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics, Chemo-sphere 57 (2004) 1237–1244.
16. M.A. Anderson, A.J. Rubin, Adsorption of Inorganics at Solid–Liquid Interfaces, Ann Arbor Sci., Michigan, 1981.
17. Hye-Jin Hong, Taegong Ryu, In-Su Park et al. / Highly porous and surface-expanded spinel hydrogen manganese oxide (HMO)/Al_2O_3 composite for effective lithium (Li) recovery from seawater // Chemical Engineering Journal 337 (2018) 455–461.