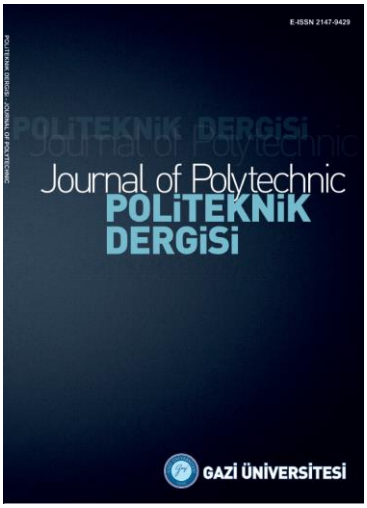


POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)
URL: http://dergipark.org.tr/politeknik

CLARIVATE ANALYTICS
EMERGING SOURCES CITATION INDEX
INDEXED

Li-Mn-O yapılı lityum iyon eleklerinin sentezinde öğütme süresinin ve KCl ilavesinin etkisinin araştırılması

Investigation of the effect of grinding time and KCl addition on the synthesis of Li-Mn-O structured lithium-ion sieves

***Yazar(lar) (Author(s))**: Ayşegül Yücel[1], Abdulkerim Yörükoğlu[2]*

ORCID[1]: 0000-0001-7069-7518

ORCID[2]: 0000-0003-3194-3901

ERKEN GÖRÜNÜM

To cite to this article: Yücel A., Yörükoğlu A., "*Li-Mn-O Yapılı Lityum İyon Eleklerinin Sentezinde Öğütme Süresinin ve KCl İlavesinin Etkisinin Araştırılması*", ***Journal of Polytechnic***, *(*): *, (*).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Yücel A., Yörükoğlu A., "*Li-Mn-O Yapılı Lityum İyon Eleklerinin Sentezinde Öğütme Süresinin ve KCl İlavesinin Etkisinin Araştırılması*", ***Politeknik Dergisi*, *(*): *, (*).**

Erişim linki (To link to this article): http://dergipark.org.tr/politeknik/archive

DOI: 10.2339/politeknik.1636847

Li-Mn-O Yapılı Lityum İyon Eleklerinin Sentezinde Öğütme Süresinin ve KCl İlavesinin Etkisinin Araştırılması

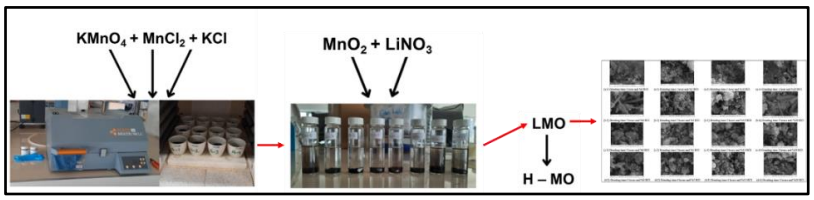
Investigation of the Effect of Grinding Time and KCl Addition on the Synthesis of Li-Mn-O Structured Lithium-Ion Sieves

Önemli noktalar (Highlights)

- *Mekanokimyasal yöntem kullanarak sentezleme ile iyon elekteki mangan çözünmesine etkisi belirlenmiştir/The effect of the synthesis using the mechanochemical method on manganese dissolution in the ion sieve was determined.*
- *Öğütme süresinin ve KCl ilavesinin iyon elek stabilitesi belirlenmiştir/The stability of the ion sieve was determined by the grinding time and KCl addition.*
- *Sentezlenen iyon eleklerin farklı morfolojiye sahip olması ile lityum adsorpsiyon verimi incelenmiştir/Lithium adsorption efficiency was investigated with the different morphology of the synthesized ion sieves.*

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Li-Mn-O yapılı lityum iyon eleklerinin sentezinde öğütme süresinin ve KCl ilavesinin etkisi incelenmiştir /The effects of milling time and KCl addition on the synthesis of Li-Mn-O structured lithium ion sieves were investigated.



Şekil. Li-Mn-O iyon elek sentez prosesi/**Figure.** Li-Mn-O ion sieve synthesis process

Amaç (Aim)

Bu çalışmanın amacı mekanokimyasal yöntem ve KCl ilavesi ile Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin yapısal çözünmesi en aza indirilebilmeyi ve lityum adsorpsiyon verimini arttırmaya yöneliktir./ The aim of this study is to minimise the structural dissolution of Li-Mn-O structured ion sieves by mechanochemical method and KCl addition and to increase the lithium adsorption efficiency

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Mekanokimyasal yöntem ile sentezleme yapılmış Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin lityum adsorpsiyon verimi ve mangan iyonlarının çözünmesi çalışılmıştır. / Lithium adsorption efficiency and manganese ion dissolution of Li-Mn-O structured ion sieves synthesized by mechanochemical method were studied.

Özgünlük (Originality)

Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin en önemli sorunlarından biri olan mangan iyonlarının çözünmesini en aza indirilmesi ve lityum adsorpsiyonun arttırılması mekanizmasını incelenmiştir. / The mechanism of minimising the dissolution of manganese ions, which is one of the most important problems of Li-Mn-O structured ion sieves, and enhancing lithium adsorption was investigated.

Bulgular (Findings)

En az mangan iyonlarının (2,58 ppm) çözeltiye geçtiği eleğin sentezlenme koşulları %20 KCl ilavesi ile 2 saat öğütme süresinde elde edilmiştir. Ancak bu eleğin lityum adsorpsiyon veriminin diğer eleklere göre en düşük (%50,74) olduğu tespit edilmiştir. / The synthesis conditions of the sieve in which the least manganese ions (2,58 ppm) passed into the solution were obtained with 20% KCl addition at 2 hours grinding time. However, the lithium adsorption efficiency of this sieve was found to be the lowest (50.74%) compared to other sieves.

Sonuç (Conclusion)

Mekanokimyasal yöntem ve KCl ilavesi ile Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin yapısal çözünmesi en aza indirilebilirliğinin mümkün olduğu ancak lityum adsorpsiyon veriminin düştüğü tespit edilmiştir. / It was found that it was possible to minimise the structural dissolution of Li-Mn-O structured ion sieves by mechanochemical method and KCl addition, but the lithium adsorption efficiency decreased.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

ERKEN GÖRÜNÜM

Li-Mn-O Yapılı Lityum İyon Eleklerinin Sentezinde Öğütme Süresinin ve KCl İlavesinin Etkisinin Araştırılması

Araştırma Makalesi / Research Article

Ayşegül YÜCEL[1*], Abdulkerim YÖRÜKOĞLU[2]

[1]Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, İskenderun Meslek Yüksekokulu, İskenderun Teknik Üniversitesi, Hatay, Türkiye
[2]Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

(Geliş/Received : 10.02.2025; Kabul/Accepted : 24.05.2025; Erken Görünüm/Early View : 30.05.2025)

ÖZ

Teknolojik açıdan kritik öneme sahip lityumun yer kabuğunda geniş bir alana yayılmamış olması, farklı lityum kaynaklarının araştırılmasının önünü açmıştır. Lityum geri kazanımı için yapılan uygulamalardan biri de adsorpsiyon yöntemidir. Çözelti ortamındaki lityum iyonlarını almak için etkili adsorban özelliklerine sahip lityum-iyon elekleri sentezlenmeye başlanmıştır. Yüksek lityum seçicilikleri nedeniyle lityum mangan oksit iyon elekleri, lityum kaynaklarından lityum geri kazanımı için en umut verici iyon elekleridir. Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak $KMnO_4$ ve $MnCl_2$ stokiyometrik olarak tercih edilmiştir. Ayrıca farklı kütle oranlarında (%0, %5, %10 ve %20) KCl eklenmiştir. Öğütme süresi sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 saattir. Daha sonra kalsinasyon ve lityum emdirme işlemlerinden sonra asit ile aktive edilen lityum mangan oksit eleklerin lityum adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. AAS ile yapılan ölçümler sonucunda çözeltide en az mangan iyonunun tespit edildiği koşullar %20 KCl ilaveli ve 2 saat öğütme süreli iyon elek numunesi olmuştur. Bu koşullar altında sentezlenen iyon eleğin lityum adsorpsiyon veriminin %50,74 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon elekleri, lityum geri kazanımı, adsorpsiyon, lityum mangan oksitler.

Investigation of the Effect of Grinding Time and KCl Addition on the Synthesis of Li-Mn-O Structured Lithium Ion Sieves

ABSTRACT

Technologically critical lithium has not spread over a wide area in the earth's crust, which paved the way for investigating different lithium sources. One of the applications for lithium recovery is the adsorption method. Lithium-ion sieves with effective adsorbent properties have begun to be synthesized to take lithium ions in the solution medium. Due to their high lithium selectivity, lithium manganese oxide ion sieves are the most promising ion sieves for the recovery of lithium from lithium sources. In this study, $KMnO_4$ and $MnCl_2$ were preferred as starting materials stoichiometrically. In addition, KCl was added at different mass ratios (0%, 5%, 10% and 20%). Grinding time is 1, 2, 3, and 4 hours, respectively. Then, the lithium adsorption capacities of lithium manganese oxide sieves activated with acid after calcination and lithium impregnation processes were investigated. As a result of the measurements made with AAS, the conditions in which the least manganese ions were detected in the solution were the ion sieve sample with 20% KCl addition and 2 hours of grinding time. It was determined that the lithium adsorption efficiency of the ion sieve synthesized under these conditions was around 50.74%.

Keywords: Lithium ion sieves, lithium recovery, adsorption, lithium manganese oxides.

ERKEN GÖRÜNÜM

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Lityum Avrupa Birliği Komisyonuna ait 2020 yılı "Kritik Hammadde Esnekliği: Daha Fazla Güvenlik ve Sürdürülebilirliğe Doğru Bir Yol Oluşturmak" raporunda (AB-Komisyon, 2020) 2030 yılına kadar mevcut arzın 18 katına, 2050 yılına kadar da 60 katına kadar daha fazla lityum gerekliliğini vurgulamaktadır [1]. Dünyanın başka bir sorunu olan iklim değişikliğinin etkilerini azaltmak amacıyla metal ve minerallere olan artan potansiyel talebin lityum da daha fazla olacağı ön görülmektedir. Başka bir deyişle 2050 yılında küresel sıcaklık artışının 2°C'ye ulaşacağı tahmini doğru çıkarsa elektrikli akümülatörlere (piller) yani bunların üretiminde kullanılan hammaddelere ihtiyacın artmasına neden olacaktır [2] .

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu'na (USGS) ait 2025 yılı lityum raporuna göre lityum küresel pazarının %87'sini piller oluşturmaktadır. Piller kategorisindeki bu oranın nedeni taşınabilir elektronik cihazlara ve elektrikli araçlara artan talep ile orantılıdır [3]. Küresel iklim değişikliği göz önüne alındığında şebeke depolama uygulamalarının giderek artacağı da ön görülmektedir [4].

Dünya çapında tespit edilmiş yaklaşık 86 milyon ton doğal lityum kaynağı rezervi bulunmaktadır. Bu rezervin spodümen gibi maden yatakları %40'ını ve jeotermal

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : aysegul.yucel@iste.edu.tr

sular, tuzlu sular gibi kaynaklar ise %60'ını oluşturmaktadır [5]. Lityum saf halde doğada bulunmaz. Cevher yatağı olarak pegmatit ve sedimanter kayaçlarda cevherleşmesi görülmektedir. Bu kayaçlar arasında en yaygın bilinen ve ticari lityum elde edilmesinde kullanılan spodümen mineralidir [6]. Lityumun reaktif olma özelliğinden dolayı çözeltilerden lityumu elde etmek kayaçlardan lityum elde edilmesinden daha ekonomiktir. Bu nedenle jeotermal ve tuzlu sularda lityum elde etme çalışmaları devam ediyor [7]. Ayrıca bor maden yataklarında lityumun varlığının tespiti ile bor cevher atıklarında da lityum kazanımları araştırmaları mevcuttur [8]. Cevher ya da atıklarda bulunan lityumun çıkarılmasında bir dizi pirometalurjik yöntemler kullanıldıktan sonra çözeltiye alınan lityumun kazanılmasında adsorpsiyon yöntemi yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntem dışında solvent ekstraksiyon, membran, elektrodiyaliz gibi farklı kazanım yöntemleri de uygulanmaktadır [9], [10], [11] . Bunlar arasında en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Çözelti ortamında bulunan lityum iyonlarını alınabilmesi için etkili adsorban özelliğe sahip lityum iyon elekler sentezlenmeye başlanmış ve birçok araştırmacı tarafından da çalışılmaya devam edilmektedir. Bu iyon eleklerle yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyet ve toksisite özelliklerinden dolayı çalışılmaktadır [12], [13].

Lityum adsorplamada kullanılan biri lityum mangan oksit (LMO) bir diğeri ise lityum titanyum oksit (LTO) olmak üzere temelde iki tür lityum iyon elek mevcuttur. LMO iyon eleklerin lityum seçiciliği oldukça yüksektir. Ayrıca düşük maliyetli olması, adsorpsiyon yönteminde yüksek verim göstermesi diğer iyon eleklere göre LMO iyon elekleri ön plana çıkarmaktadır. Çevre dostu iyon elek olmasıyla da tuzlu ve deniz suyu gibi lityumun çözelti ortamındaki kaynaklarından lityum kazanımında en umut verici yol olarak kabul edilmektedir. Ancak birkaç kullanımdan sonra lityum kazanım kapasitesi azalmaktadır. Bu nedenle aynı hatta daha yüksek seçici kabiliyetine sahip başka lityum elek arayışları devam etmektedir. Lityum eleklere potansiyel bir başka malzemesi ise lityum titanyum oksit (LTO) iyon eleklerdir [14]. Mangan tipi lityum iyon eleklerle karşılaştırıldığında, daha güçlü Ti-O bağına sahip titanyum tipi lityum iyon elekler, kararlı yapı, iyi asit direnci, titanyumun daha düşük çözünme kaybı, nispeten kararlı adsorpsiyon performansı ve çoklu geri dönüşüm avantajlarına sahiptir [14].

Lityum kaynaklarından biri olan deniz suyundan lityum kazanımında bir dizi işlem süreci bulunmaktadır. Bu işlemlerin ortak sorunları ise deniz suyunun konsantre edilmesidir. Deniz suyunun konsantre edilebilmesi ise zaman ve geniş alana ihtiyaç duyulmasından dolayı oldukça zorlayıcıdır. Ayrıca metal safsızlıklara bağlı olarak çözücü/iyon değişimi/çöktürmeye bağlı saflaştırmadır. Nihai adım genellikle Li_2CO_3'ün çökelmesi yönünde olması amacıyla iyonların özelliklerine göre seçici ayrılması ile başta adsorpsiyon yöntemi olmak üzere elektrodiyaliz, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi yöntemleri kullanılabilmektedir. Bu çalışmalarda adsorban olarak mangan oksit, titanyum oksit, alümina ve aktif karbon gibi malzemeler kullanılmış, bunlara karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasite özelliğini spinel mangan oksitler göstermiştir [15].

Mangan serisi spinel iyon elekleri, $LiMn_2O_4$ [16] $Li_4Mn_5O_{12}$ [17], [18] öncüllerinden asitlendirme yoluyla lityumun çıkarılmasından sonra, öncelikle λ-MnO_2, $MnO_2 \cdot 0.3H_2O$ ve $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ ve $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ [19], [20], [21] içeren lityum iyon adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Katı hal sentezi, sol-jel yöntemi, çöktürme yöntem, hidrotermal yöntem gibi geleneksel yöntemlerin dışında homojen malzemelerin üretilmesinde kullanılan yaygın yöntemlerden biri mekanokimyasal yöntemdir. Mekanokimyasal yöntemin diğer yöntemlere göre daha ekonomik, sürdürülebilir ve kontrollü bir süreç sunmasıyla daha fazla avantaj sunmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıkta, hızlı ve solventsiz bir yöntem olmasıyla özellikle çevre dostu ve enerji tasarruflu bir yöntemdir [22], [23].

Bu çalışmada Li-Mn-O iyon eleklerin sentezlenmesinde KCl oranının ve öğütme süresinin sentez sürecine etkisi incelenmiştir. Ayrıca Li-Mn-O temelli iyon eleklerin sorunlarından biri lityum adsorpsiyonu sırasında mangan iyonlarının da yapıdan çözünerek çözeltiye geçmesidir. Bu durum eleğin tekrarlı kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada çözeltiye geçen mangan iyonlarının konsantrasyonu da belirlenmeye çalışılmıştır.

2.MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Kimyasal Maddeler (Chemical Substances)

Lityum mangan oksit iyon eleklerin sentezlenmesinde ve adsorpsiyon deneylerinde $MnCl_2$ (Sigma, CAS: 7773-01-5, Saflık: 98%), $KMnO_4$ (Sigma, CAS: 7722-64-7, Saflık: 99%), $LiNO_3$ (Sigma, CAS:7790-69-4, Saflık: 99%) ve KCl (Sigma, CAS: 7447-40-7, Saflık:99%) kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar (Devices)

BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında bulunan SPEX marka 8000 M model öğütücü kullanılarak mekanokimyasal sentezleme yapılmıştır. Aynı laboratuvarda bulunan Perkin Elmer marka PinAAcle 900T model Atomik Absorpsiyon Spektropetresi (AAS) cihazı ile de çözeltideki lityum ve mangan iyonlarının konsantrasyonları tespit edilmiştir. Ayrıca XRD analizi İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne ait Rigaku Marka Miniflex 600 Model cihazı ile yapılmıştır. SEM görüntü analizleri LEO marka EVO 40 model cihaz ile yapılmıştır.

2.3. Yöntem (Method)

Bu çalışmada MnO_2 mekanokimyasal yöntem ve ardından ısıl işlem ile sentezlenmiştir. Elde edilen LMO iyon elekler asit ile muamele ettirilerek lityuma duyarlı aktif bölgeler oluşturulmuştur. Son olarak da adsorpsiyon yöntemi kullanışlmıştır. Yapılan çalışma

ERKEN GÖRÜNÜM

MnO_2 sentezi (i), Li-Mn-O eleklerin sentezi (ii), lityum adsorpsiyonu için H-MO'ların elde edilmesi (iii) ve son olarak lityum adsorpsiyon verimi ve elek yapısından mangan iyonlarının çözülmesinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon çalışması (iv) başlıklarıyla sırasıyla verilmiştir.

(i) MnO_2 sentezi (Synthesis of MnO_2)

Li-Mn-O iyon eleklerin bir bileşeni olarak MnO_2 stokiyometrik olarak alınan $KMnO_4$ ile $MnCl_2$ başlangıç malzemelerinin mekanokimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Beklenen reaksiyon Tepkime 1'de verilmiştir. Mekanokimyasal yöntem uygulanırken bu reaksiyon ortamına tepkimeye girenlerin toplam ağırlıklarının belirli yüzdesinde (%0, 5, 10 ve 20) KCl ilave edilmiştir. Mekanokimyasal yöntem temas süresi 1, 2, 3 ve 4 saat olacak şekilde 8000 rpm dönüş hızında yapılmıştır. Ardından numuneler 350ºC'de 1 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen numuneler saf su ile 3 defa yıkanmış ve santrifüj (15 dakika, 9000 rpm) ile ayrılan kısım 50ºC etüvde bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır [24].

$2KMnO_{4(s)} + MnCl_{2(s)} \rightarrow 3MnO_{2(s)} + 2KCl_{(s)} + O_{2(g)}$ (Tepkime 1)

(ii) Li-Mn-O eleklerin sentezi

Bu aşamada mekanokimyasal yöntem ile elde edilen MnO_2 katısına lityum emdirilecektir. Bunun için Li/Mn mol oranı 0.6 olarak şekilde 0.5 M lityum çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bir gece 105ºC sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan Li-Mn-O yapısı 6 saat boyunca 450ºC'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur [25].

H-MO elde edilmesi (Synthesis of Li-Mn-O sieves)

Üçüncü aşama yapıdan lityum iyonlarının çıkarılması amacıyla 48 saat 0.5 M HCl asite maruz bırakılmıştır. Daha sonra filtreden geçirilen malzeme çift distile su ile yıkanmış ve 105ºC'de kurutulmuştur [25]. Böylece lityum adsorpsiyonu için Li-Mn-O iyon elek hazırlanmıştır.

(iii) Adsorpsiyon çalışması (Adsorption study)

Bu aşamada hem lityum iyonlarının adsorpsiyonu hem de mangan iyonlarının çözeltiye geçmesinin tespiti amacıyla 2000 mL hacminde 50 ppm'lik lityum stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden 100 mL hacminde 16 adet lityum çözelti ortamı hazırlanmıştır. Her bir çözeltiye 7 g H-MO malzemelerinden eklenerek 24 saat temas süresine maruz bırakılmışlardır. Temas süresinin tamamlanmasının ardından çözeltilerden numune alınarak AAS ölçümleri yapılmıştır. Lityum adsorpsiyon verimi (R%) Eşitlik 1'de verilen formül ile hesaplanmıştır. C_0 başlangıç lityum konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$), C_t kalan lityum konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) x\ 100 \qquad \text{(Eşitlik 1)}$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

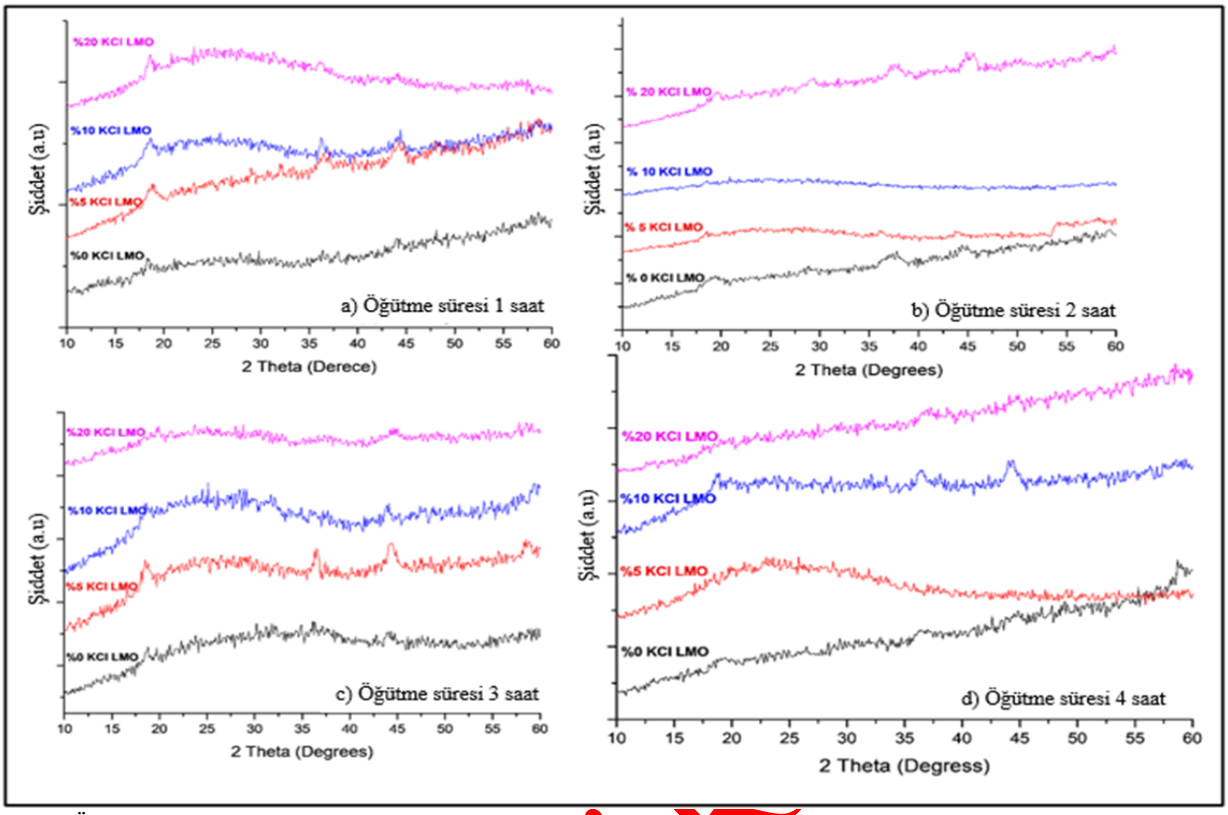
3.1. Karakterizasyon (Characterization)

XRD analizi 10 - 60° (2θ) ve 6°/dk arasında ölçülmüştür. XRD analizi grafikleri öğütme süreleri temel alınarak ilave edilen KCl miktarlarının ve öğütme sürelerinin karşılaştırılması Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1.(a)'da 1 saatlik öğütme süresinde ilave edilen KCl oranlarına göre elde edilen ürünlerin XRD analizine göre 2θ değerlerinin 18, 33 ve 44 derecelerinde KCl ilavesi yapılmış örneklerde kristal pikleri görülmüştür. Huang vd., (2021) yaptıkları çalışmada elde ettikleri MnO_2 örneklerinin XRD sonuçları ile benzer derecelerde pik verdiğini, bu noktalarda kristal yapıların oluştuğu bildirmiştir [26]. Bu çalışma ile benzer piklere sahip yapının α-MnO_2 yapısı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Kim vd., (2013) yaptıkları çalışmada 18 ve 44 derecelerinde benzer piklerin olduğu görülmüştür. Çalışmalarında bu piklerin $Li_{1.09}Mn_{1.91}O_{3.99}$ kimyasal formülüne sahip LMO olarak tanımlamışlardır [27].

Farklı oranlarda KCl ilave edilmesinin ve öğütme süresinin ayırt edici bir yapısal farklılık ortaya koymadığı görülmüştür. Ancak öğütme süresi artıkça özellikle 4 saatlik öğütme süresinde yapının hiç pik vermediği ve amorf yapıya yakın geniş tepelerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 1.(b), Şekil 1.(c), Şekil 1.(d)).

Reaksiyon öncü maddesi olarak $KMnO_4$ tercih edilerek farklı kristal formlarda MnO_2 nano yapılar sentezlemek mümkündür [28]. Şekil 2'de sentezlenmiş örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. KCl ilave edilmeden zamana bağlı öğütme görüntülerinde (Şekil (a.1), Şekil (b.1), Şekil (c.1) ve Şekil (d.1)) düzensiz yapıların olduğu görülmüştür. 1 saatlik öğütmede levha şekilde görülen yapıların öğütme süresinin artmasıyla çubuksu yapılara dönüştüğü görülmüştür [29]. Ancak yapının bir kristal sistem oluşturmadığı XRD (Şekil 1) grafiklerinde de görülmektedir. 1 saatlik öğütme süresi sabit tutularak belirlenen oranlarda KCl ilave edilmesiyle daha düzensiz nanoçiçeklere benzer yapıların oluştuğu görülmüştür [14]. $KMnO_4$ başlangıç malzemesi olarak tercih edilmiş ve hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş MnO_2 yapıları da aynı şekilde üç boyutlu çiçek benzeri MnO_2 küreleri elde edilmiş çalışmalarda mevcuttur. Yan vd., (2007) yaptıkları çalışmada kendiliğinden bir araya gelen çiçek benzeri hiyerarşik küreler ve mangan oksit nanokemerleri hidrotermal yöntem ile elde etmişlerdir. Elde edilen mangan oksit yapıların oluşumlarını sıcaklık ve Coulomb etkileşimini içeren bir mekanizma önermiş ve MnO_2 yapıların morfolojisini reaksiyon sıcaklığına göre kontrol edilebileceğini belirtmişlerdir [30]. Zhao, vd., (2016) MnO_2 elde etmek amacıyla $KMnO_4$ başlangıç maddesini kullanarak hidrotermal yöntem ile sentez çalışması yapmıştır. Elde ettikleri ürünlerin üç boyutlu hiyerarşik orkideye benzer yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Böylece oluşan yüzey alanları ile temas alanının daha arttığı, katyonlar için taşıma olayında etkisinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca bu morfolojik yapıda olan MnO_2 yapıların aynı zamanda birçok aktif bölgeye sahip ve aktif maddelerin kullanılabilirliğini yükseltmek için redoks reaksiyonunu büyük ölçüde destekleyeceği ön görüsünde bulunmuşlardır [31]. Gagrani vd., (2018) yaptıkları çalışmada MnO_2 elde etmek amacıyla $KMnO_4$, $MnCl_2$ ve KCl öncü maddelerini kullanmışlardır.

ERKEN GÖRÜNÜM



Şekil 1. Öğütme süresine ve KCl oranına göre elde edilen Li-Mn-O iyon eleklerin XRD desenleri (XRD patterns of Li-Mn-O ion sieves obtained according to grinding time and KCl ratio)

Elde ettikleri ürünlerin düzensiz şekilli parçacıklardan ve değişen uzunluklara sahip birkaç iğne benzeri yapıdan oluştuğunu bildirmişlerdir [24].

2 saatlik öğütmeye ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise ilave edilen KCl oranı arttıkça ortanca benzeri düzensiz şekillerin arttığı ve yer yer topaklanmaların olduğu ancak %20 KCl ilavesinde (Şekil (b.4)) uzun çubuksu yapıların oluştuğu, ortanca benzeri yapıların ise daha az oluştuğu görülmüştür. Öğütme süresi 3 saat ve 4 saatlik olan çalışmalarda yine hiyerarşik ortanca benzeri yapıların olduğu, topaklanmaların yer yer fazla olduğu görülmüştür. Çalışmanın amaçlarından biri olan mangan çözünmesinin en az olduğu yapının temas alanının fazla olduğu ortanca benzeri yapılarda değil daha uzun çubuksu yapılarda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Ayrıca %20 KCl ilavesinin de topaklanmayı kısmen önlediği de Şekil 2 (b.4)'de görülmektedir.

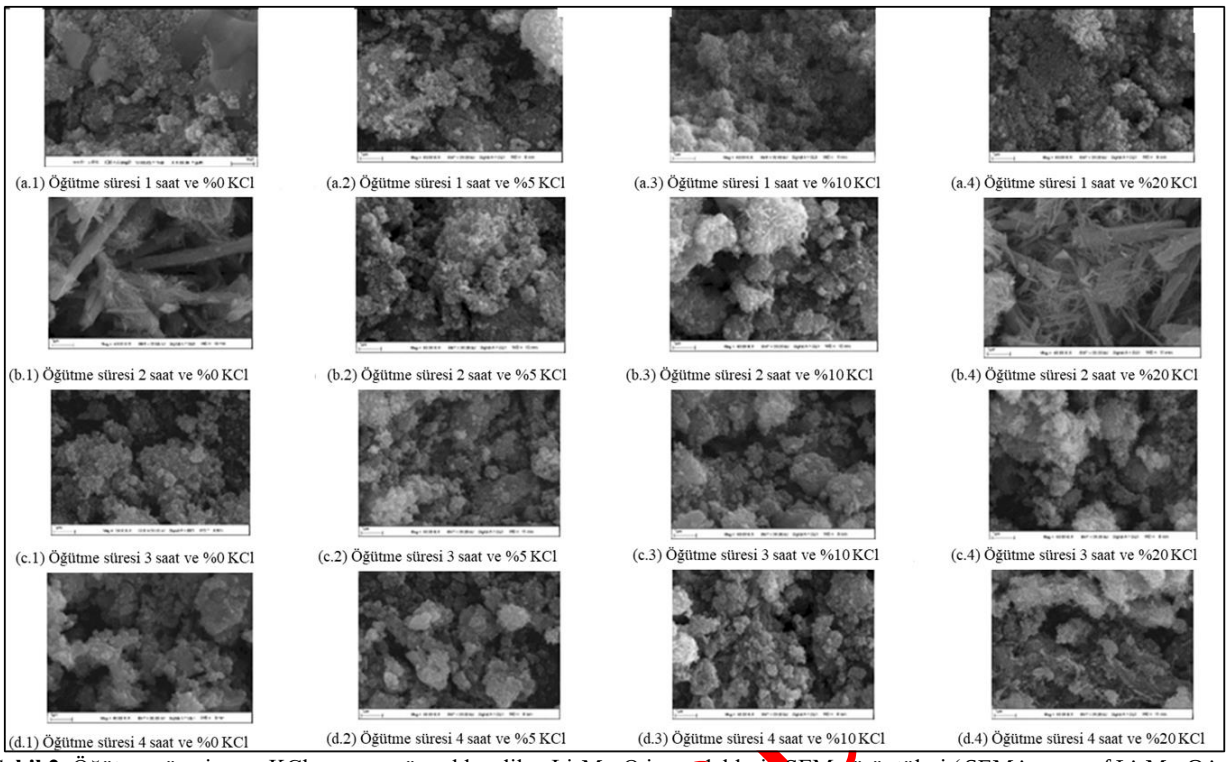
3.2. H – MO'ların Lityum Adsorpsiyon Veriminin Belirlenmesi (Determination of Lithium Adsorption Efficiency of H – MO's)

Atomik Absorpsiyon Spektropetresi (AAS) cihazında H – MO örneklerinin lityum kapasitesi için ölçümler yapılmıştır. 50 ppm'lik lityum çözeltisi içerisinde 24 saat temas süresinin sonunda alınan örneklerin lityum adsorpsiyon kapasitelerini gösteren grafikler sırasıyla aşağıda verilmiştir. Tablo 1'de lityum adsorpsiyon veriminin parametreler ile karşılaştırılmış sonucu verilmiştir. Tüm H-MO'ların lityum adsorpsiyonlarının 24 saatlik temas süresinde %50,74 ile %61,40 arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek lityum adsorsiyonunu veren H-MO'nun elde edilme koşulları %5 KCl ilaveli ve 3 saat öğütme süresi ile elde edilmiştir. Şekil 4.3.'de verilen XRD grafiğinde 2θ değerlerinin 18, 33 ve 44 derecelerinde piklerin olduğu ancak HCl asit çözeltisinden sonra bu piklerin genişleyerek amorf yapıya dönüştüğü görülmüştür. Benzer sonuç aynı oranda KCl ilaveli 1 saatlik öğütme sonrasında da olduğu görülmüş ve bu yapının lityum adsorpsiyon kapasitesinin %61,38 olarak hesaplanmıştır. Artan öğütme süresi lityum adsorpsiyon veriminde etkili olmadığı görülmüştür.

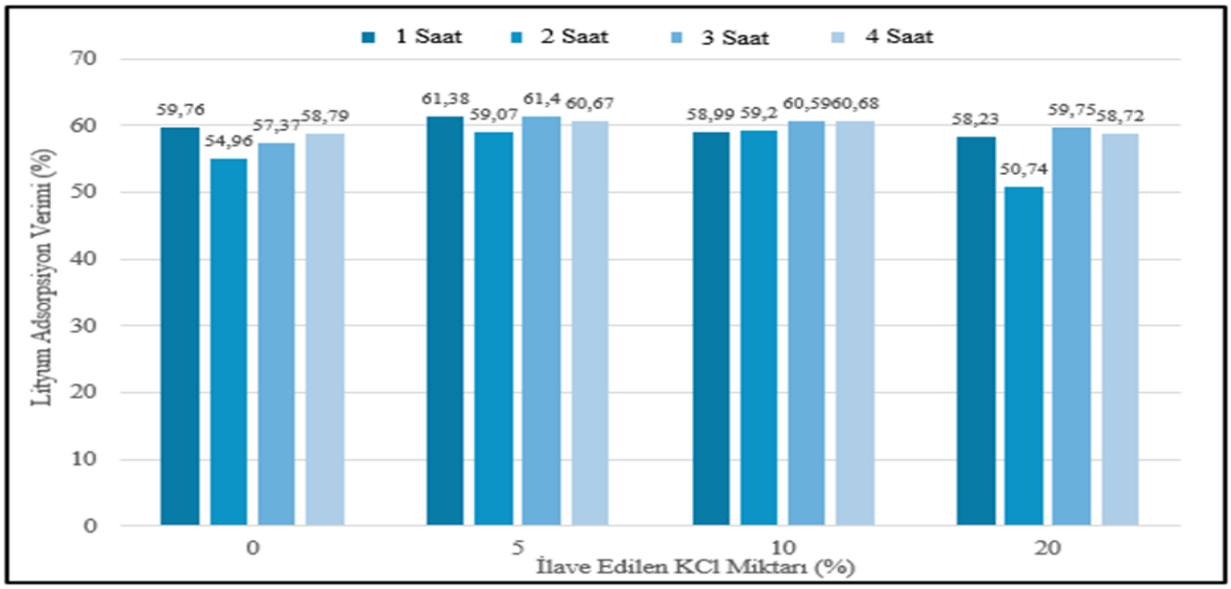
3.3. Mangan İyonlarının Çözeltiye Geçme Miktarlarının Belirlenmesi (Determination of the Amount of Manganese Ions Passing into Solution)

Lityum iyon eleklerin lityum adsorpsiyonundaki yüksek adsorpsiyon verimi kadar çözeltiye mangan iyonlarının da geçmemesi önemlidir. Bu nedenle H-MO örneklerinin lityum adsorpsiyon ölçümleri yapılırken aynı zamanda mangan ölçümleri de AAS'de yapılmış ve Tablo 2'de sunulmuştur. Buna göre çözeltide en az mangan bulunan koşullar %20 KCl ilavesi ve 2 saat öğütme süresi olan H-MO örneğidir. Bu örneğin lityum adsorsiyonuna bakıldığında tüm örnekler arasında en az verime (%50,74) sahip olduğu görülmüştür. Çözeltilerde görülen en yüksek mangan iyonlarının 1 ve 4 saatlik öğütme sürelerinde ve bu durumu ilave edilen KCl miktarının etkilemediği de tespit edilmiştir.

ERKENGÖR



Şekil 2. Öğütme süresine ve KCl oranına göre elde edilen Li-Mn-O iyon eleklerin SEM görüntüleri (SEM images of Li-Mn-O ion sieves obtained according to grinding time and KCl ratio)

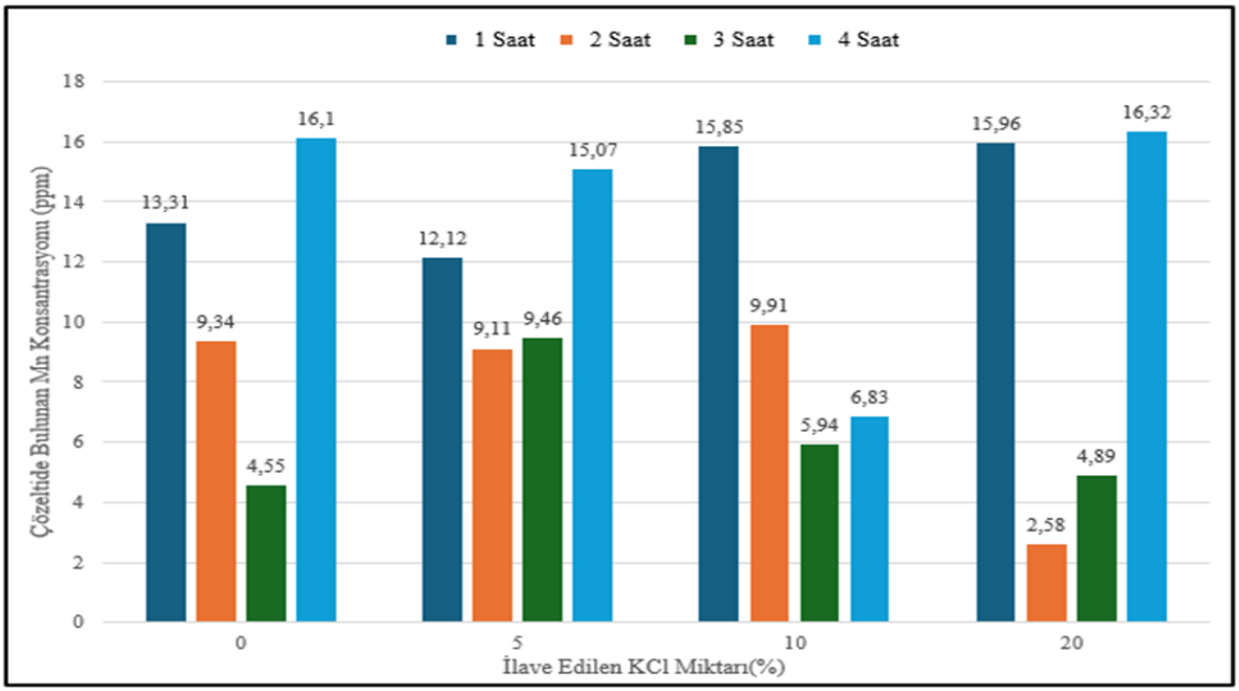


Şekil 3. Öğütme süresine ve KCl oranına göre lityum kazanım verimi (Lithium recovery efficiency according to grinding time and KCl ratio)

Li-Mn-O yapılı iyon eleklerde lityum iyonlarının hareket mekanizması redoks tipi bölge (i), spesifik lityum iyon değişim bölgesi (ii) ve spesifik olmayan iyon değişim bölgesi (iii) olmak üzere üç bölgede incelemek mümkündür. Bu iyon hareketi esnasında redoks bölgede MnO_2 kafes yapısında bulunan mangan iyonları arasında da elektron değişimi mümkündür. Ayrıca spesifik olmayan bölgede de iyon değişimi esnasında mangan iyonunun çözeltiye geçmesi mümkündür [6] . En düşük yapısal bozunmaya sahip %20 KCl ilaveli 2 saatlik öğütme şartlarında elde edilen Li-Mn-O yapılı elekte, bu bölgeler göz önüne alındığında sentezlenen iyon eleklerin yapısal stabilitesi sağlanması mangan iyonlarının bu bölgelerde çözeltiye geçmediği olarak yorumlanabilir [6]. Diğer taraftan bu bölgelerde iyon değişimleri gerçekleşmediğinden lityum adsorpsiyon veriminin de düşük olduğu görülmüştür.

Mangan iyonlarının çözeltiye geçmesinin bir başka nedeni de başlangıç reaksiyonunda Li/Mn oranıdır. Li/Mn oranı 1 ve 1,2 olduğunda Mn_2O_3'ün eksik

reaksiyona girdiğini ortaya koymaktadır. Ancak Li/Mn oranı 1,5'i aştığında ise farklı yapısal formların ve safsızlıkların oluşmasına neden olduğu ve böylelikle mangan iyonlarının çözeltiye geçebileceği ön görülmektedir [32].



Şekil 4. Öğütme süresine ve KCl oranına göre çözeltideki mangan konsantrasyonu (Manganese concentration in solution depending on grinding time and KCl ratio)

ERKEN GÖR

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışma sentezlenen Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin lityum adsorpsiyon verimini ve bu iyon eleklerde en çok karşılaşılan mangan iyonlarının çözünmesini incelemiştir. Deneysel veriler ışığında her bir örnek için lityum adsorpsiyon veriminde yaklaşık olarak %50-%62 arasında sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen Li-Mn-O yapılı iyon eleklerin lityum adsorpsiyonunda çok farklı sonuçlar elde edilmese de mangan iyonlarının çözünmesinde öğütme süresi ve KCl ilavesinin etkisi oldukça net görülmüştür. KCl ilavesi göz ardı edildiğinde en fazla mangan iyon çözünmesinin 1 saat ve 4 saat öğütmelerde olduğu görülmüştür. KCl ilavesinin mangan iyonu çözünmesindeki etkisi incelendiğinde 2 saatlik öğütmede KCl ilavesinin artmasıyla mangan iyonlarının çözeltiye geçme miktarı oldukça düşmüştür. %20 KCl ilavesinin ve 2 saatlik öğütmenin sonunda çözeltide bulunan en düşük mangan iyon derişiminin 2,58 ppm olduğu ve bu sentezleme koşullarında elde edilen iyon eleğin lityum adsorpsiyon verimi ise %50,74 olarak tespit edilmiştir. Çözelti ortamında lityum kazanımın kullanılabilmesi amacıyla mangan çözünmesi en az olan %20 KCl ilave edilmiş Li-Mn-O yapılı iyon elek umut verici bir potansiyel elek olabileceği ön görülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Tüm yazarlar **TÜBİTAK 2218** Doktora Sonrası Araştırma Burs Programına (**Proje No: 122C113**) finansal destekleri için teşekkür eder. Ayrıca Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Enstitüsü (TENMAK)/Bor Araştırma Enstitüsü'ne (BOREN) altyapı tesislerinin kullanımına ilişkin destekleri için teşekkür ederler.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Ayşegül YÜCEL: Proje yönetimi, malzeme sentezi ve karakterizasyonu, deneylerin yapılması, AAS ölçümlerinin değerlendirilmesi, makale yazımından sorumludur.

Abdulkerim YÖRÜKOĞLU: Proje danışmanı, sonuçların değerlendirilmesi ve kontrolü ile makale yazımından sorumludur.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Alves Dias P, Blagoeva D, Pavel C, and Arvanitidis N., "Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility," Luxembourg, (2018).

[2] D. L. P. Arrobas, K. L. Hund, M. S. Mccormick, J. Ningthoujam, and J. R. Drexhage, "The Growing Role of Minerals and Metals for a Low Carbon Future," Jun. (2017).

[3] M. F. Gülcan and S. Gürmen, "Sulu Çinko İyon Bataryalar: Mangan Oksit Katot Aktif Malzemeleri," ***Journal of Polytechnic***, pp. 1–1, (2024).
[4] "Lithium Statistics and Information," https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lithium-statistics-and-information.
[5] L. Kavanagh, J. Keohane, G. G. Cabellos, A. Lloyd, and J. Cleary, "Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: A review," ***MDPI AG.***, (2018).
[6] A. Yücel and A. Yörükoğlu, "Use of Lithium Manganese Oxide Ion Sieves in Fixed Bed Columns for Lithium Recovery: A Mini-Review," ***Taylor and Francis Ltd.*** (2023).
[7] B. Sever *et al.*, "Lithium Recovery from Reverse Osmosis Concentrate of Geothermal Water by Spinel Type λ-MnO2 -Batch Tests," ***Solvent Extraction and Ion Exchange***, (2025).
[8] A. Yücel, M. Sarıkaya, H. Ç. Yılmaz, and T. Depci, "Extraction of lithium from boron ore wastes and precipitation as lithium carbonate," ***Canadian Metallurgical Quarterly***, (2025).
[9] G. Liu, Z. Zhao, and A. Ghahreman, "Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review," ***Hydrometallurgy***, vol. 187, pp. 81–100, (2019).
[10] P. Xu *et al.*, "Materials for lithium recovery from salt lake brine," ***Springer.***, (2021).
[11] X. Xu *et al.*, "Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves," ***Elsevier Ltd.***, (2016).
[12] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, and A. Sonoda, "Lithium recovery from salt lake brine by H2TiO3," ***Dalton Transactions***, vol. 43, pp. 8933–8939, (2014).
[13] C. L. Yu, K. Yanagisawa, S. Kamiya, T. Kozawa, and T. Ueda, "Monoclinic Li2TiO3 nano-particles via hydrothermal reaction: Processing and structure," ***Ceram Int***, vol. 40, pp. 1901–1908, (2014).
[14] Y. Zhang, J. Liu, Y. Yang, S. Lin, and P. Li, "Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value," ***Sep Purif Technol***, vol. 267, (2021).
[15] P. K. Choubey, K. S. Chung, M. seuk Kim, J. chun Lee, and R. R. Srivastava, "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs)," ***Miner Eng***, vol. 110, pp. 104–121, (2017).
[16] C. Wang, Y. Zhai, X. Wang, and M. Zeng, "Preparation and characterization of lithium λ-MnO2 ion-sieves," ***Front Chem Sci Eng***, vol. 8, pp. 471–477, (2014).
[17] I. B. Singh and A. Singh, "A facile low-temperature synthesis of Li4Mn5O12 nanorods," ***Colloid Polym Sci***, vol. 295, pp. 689–693, (2017).
[18] J. L. Xiao, S. Y. Sun, X. Song, P. Li, and J. G. Yu, "Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide-MnO2 ion-sieve," ***Chemical Engineering Journal***, vol. 279, pp. 659–666, (2015).
[19] L. Liu, H. Zhang, Y. Zhang, D. Cao, and X. Zhao, "Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve MnO2·0.5H2O," ***Colloids Surf A Physicochem Eng Asp***, vol. 468, pp. 280–284, (2015).
[20] M. J. Park *et al.*, "Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li+ recovery from seawater desalination retentate," ***Chemical Engineering Journal***, vol. 254, pp. 73–81, (2014).
[21] M. H. Sorour, A. M. El-Rafei, and H. A. Hani, "Synthesis and characterization of electrospun aluminum doped Li1.6Mn1.6O4 spinel," ***Ceram Int***, vol. 42, pp. 4911–4917, (2016).
[22] Ü. A. Çelik, T. Sunar, D. Özyürek, and M. Gürü, "Mekanokimyasal Yöntemle FeB ve Fe2B Bileşiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu," ***Journal of Polytechnic***, (2023).
[23] B. Canöz, A. Ü. Metin, and M. Gürü, "Mekanokimyasal Yöntemle Elementlerinden Magnezyum Diborür (MgB2) Sentezi ve Enerjetik Madde Olarak Kullanımı," ***Politeknik Dergisi***, vol. 24, pp. 933–941, (2021).
[24] A. Gagrani, J. Zhou, and T. Tsuzuki, "Solvent free mechanochemical synthesis of MnO2 for the efficient degradation of Rhodamine-B," ***Ceram Int***, vol. 44, pp. 4694–4698, (2018).
[25] S. Zandevakili, M. Ranjbar, and M. Ehteshamzadeh, "Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO2ion sieve," ***Hydrometallurgy***, vol. 149, pp. 148–152, (2014).
[26] T. Huang, Z. Qiu, D. Wu, and Z. Hu, "Bamboo-based activated carbon @ MnO2 nanocomposites for flexible high-performance supercapacitor electrode materials," ***Int J Electrochem Sci***, vol. 10, pp. 6312–6323, (2015).
[27] M. Kim, Y. Hwang, K. Min, and J. Kim, "Introduction of MnO2 nanoneedles to activated carbon to fabricate high-performance electrodes as electrochemical supercapacitors," ***Electrochim Acta***, vol. 113, pp. 322–331, (2013).
[28] K. A. M. Ahmed, "Exploitation of KMnO4 material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials," ***Journal of Taibah University for Science***, vol. 10, pp. 412–429, (2016).
[29] M. Göktaş, "Mechanical activation applications in mineral processing," ***Union of Chambers of Engineers and Architects of Turkey*** (2018).
[30] D. Yan *et al.*, "Self-assembled flower-like hierarchical spheres and nanobelts of manganese oxide by hydrothermal method and morphology control of them," ***Chem Phys Lett***, vol. 440, pp. 134–138, (2007).
[31] S. Zhao *et al.*, "Cr-doped MnO2 nanostructure: morphology evolution and electrochemical properties," ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics***, vol. 27, pp. 3265–3270, (2016).
[32] Q. Liu, L. Zhang, X. Liu, Z. Zhong, W. Deng, and P. Yang, "The preparation path, adsorption characteristics and manganese dissolution loss mechanism of manganese-based ion-sieve MnO2·0.5H2O for liquid phase lithium resource recovery," ***J Environ Chem Eng***, vol. 13, (2025).

PREPRINT