

# Pengaruh Rasio Mol Li/Mn Pada Proses Preparasi Lithium Mangan Oksida Terhadap Kemampuan Adsorpsi Lithium Dari Lumpur Sidoarjo

Gita Akbar Satriawangsa dan Lukman Noerochim

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri (FTI), Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

*E-mail:* lukmanits@gmail.com

**Abstrak**—Fluida Geothermal merupakan salah satu sumber alternatif Lithium yang potensial, seperti yang terjadi pada Lumpur Sidoarjo (dengan kandungan Lithium sebesar 5,81 mg/liter). Proses recovery Lithium dari sumber berupa likuid dapat dilakukan dengan metode adsorpsi. Material adsorben Lithium Mangan Oksida (LMO) dianggap menjanjikan karena sifatnya yang tidak beracun serta harganya yang murah. Pada penelitian ini dilakukan sintesa LMO dengan empat variasi rasio mol Li/Mn yaitu 2 (LMO2), 1 (LMO1), 0,8 (LMO 0,8) dan 0,5 (LMO 0,5).  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  digunakan sebagai reaktan dan direaksikan dengan metode solid state reaction pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Proses acid treatment dilakukan dengan mencelupkan adsorben kedalam larutan HCl 0,5M. Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui stabilitas struktur kristal dari adsorben LMO sebelum dan sesudah acid treatment. Proses adsorpsi dilakukan dengan mencelupkan adsorben kedalam air Lumpur Sidoarjo (Lusi). Dari hasil XRD diketahui pada LMO 1; 0,8 dan 0,5 memiliki struktur kristal Spinel yang stabil dengan tetap mempertahankan bentuknya setelah proses acid treatment, sedang pada LMO 2 terjadi perubahan yang signifikan pada struktur kristal yang dimiliki. Pengujian ICP dilakukan pada air Lusi sebelum dan sesudah proses adsorpsi untuk mengetahui kemampuan adsorpsi Lithium dari masing-masing adsorben. Kemampuan adsorpsi Lithium yang paling tinggi dimiliki oleh LMO 1 sebesar 6.6 mg/g dan paling rendah dimiliki oleh LMO 0,5 sebesar 0.3 mg/g, sedang pada LMO 2 tidak terjadi proses adsorpsi Lithium.

**Kata kunci**—Lithium mangan oksida, spinel, topotaktis, Lithium, fluida geothermal, Lumpur Sidoarjo.

## I. PENDAHULUAN

LITHIUM merupakan salah satu material yang sangat dibutuhkan pada masa kini, hal ini terjadi karena pesatnya perkembangan peralatan elektronik portabel seperti handphone, tablet dan computer jinjing. Selain itu semakin naiknya interest pada mobil listrik pada beberapa tahun terakhir juga menyebabkan naiknya konsumsi Lithium ini. Tingginya kebutuhan akan Lithium dibuktikan dengan melambungnya angka konsumsi pada 2012, para analis industri dan produsen Lithium memperkirakan sebanyak 28.000 ton Lithium digunakan sepanjang tahun. Angka tersebut naik 10% dibanding tahun 2011 [1].

Namun tingginya angka konsumsi akan material Lithium tersebut tidak memberikan efek apapun pada perkembangan industri ataupun ekonomi Indonesia, sampai sekarang belum

ada satupun perusahaan yang bergerak dalam segmen produksi atau penambangan Lithium. Padahal dengan memiliki kemampuan untuk memproduksi Lithium sendiri dapat menyebabkan berbagai segmen industri lainnya untuk tumbuh dan berkembang, seperti misalnya industri elektronik. Berkembangnya berbagai macam industri ini tentunya akan diikuti dengan pertumbuhan ekonomi Indonesia itu sendiri.

Sumber daya alam Lithium terbentuk dalam beberapa macam, mulai dari yang paling sering digunakan karena tingginya kandungan Lithium yaitu *brines* atau air garam lalu dalam bentuk mineral seperti spodumene, dan juga adasumber alternatif lain yang masih dalam tahap penelitian seperti air laut dan Fluida Geothermal. Kedua sumber tersebut sebenarnya memiliki kandungannya yang terpaut jauh dari *brines* atau air garam, namun kalau dilihat dari kelimpahan dan kemudahannya kedua sumber tersebut memiliki potensi yang besar untuk menjadi sumber produksi dari Lithium.

Fluida geothermal secara umum dapat diartikan dengan air yang berada didalam kerak bumi sehingga terkena pengaruh oleh panas bumi dan akhirnya dikarenakan panas dan tekanan yang ada didalam sana air tersebut bereaksi dengan mineral-mineral dan bebatuan yang ada di sekitarnya. Sumber Fluida Geothermal yang terdekat dengan lokasi penulis ialah Lumpur Sidoarjo (Lusi). Lusi sendiri ialah fenomena alam dimana terdapat semburan lumpur dengan temperature sekitar  $80^\circ\text{C}$  yang terjadi terus-menerus hingga kini. Pada tahun 2011 debit lumpur yang dikeluarkan mencapai  $10.000\text{m}^3/\text{hari}$ . Davis menyebutkan bahwa fenomena ini akan terus terjadi sampai kurang lebih 25 tahun lagi [2]. Selain itu hasil riset yang telah dilakukan menunjukkan bahwa terdapat kandungan sebesar kurang lebih 5 ppm (mg/liter) Lithium didalam Lusi [3]. Dengan melakukan perhitungan kasar serta asumsi bahwa besar debit lumpur dan kandungan dari Lithiumnya konstan, Lusi paling tidak dapat menghasilkan Lithium sebanyak 18 Ton setiap tahunnya.

Beberapa penelitian terus dilakukan untuk mencari cara yang terbaik dalam mendapatkan Lithium. Salah satu cara tersebut ialah dengan metode adsorpsi, metode ini sering digunakan pada air laut [4]-[6]. Adsorbent inorganik digunakan untuk menyerap Lithium dari sumbernya. Salah

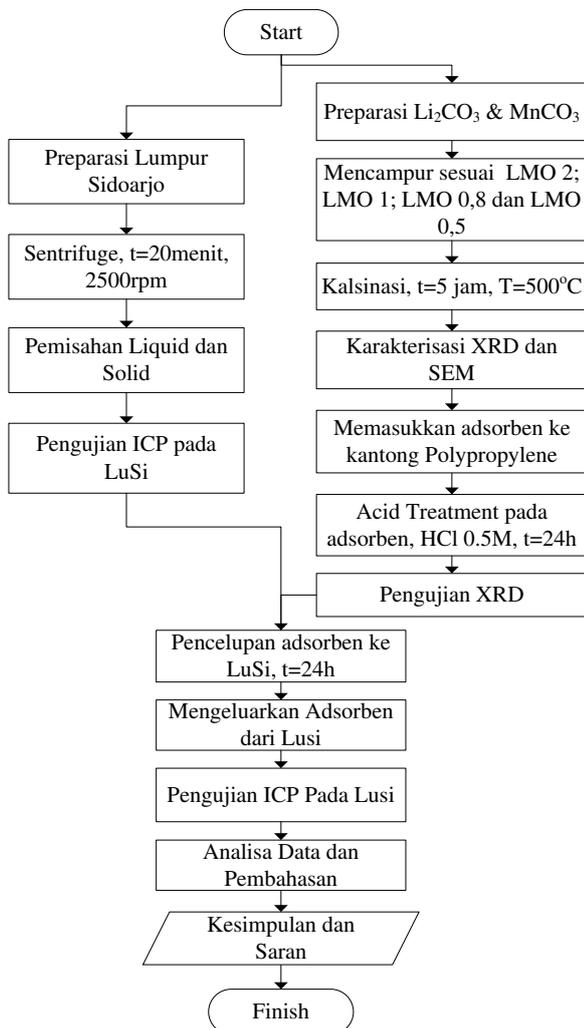
satu senyawa adsorbent yang cenderung murah, aman dan tidak beracun ialah Lithium Mangan Oksida(LMO) [7].

Senyawa LMO memiliki beberapa bentuk kristal dengan konfigurasi atomnya masing-masing. Perbedaan tersebut tentunya akan mempengaruhi bagaimana sifat dari masing-masing bentuk kristal tersebut untuk menyerap Lithium.

Pada penelitian ini dilakukan sintesa Lithium Mangan Oksida dengan metode *solid state reaction* dengan rasio mol Li/Mn 2, 1, 0,8 dan 0,5. Lithium Karbonat dan Mangan Oksida digunakan sebagai reaktan. Masing-masing adsorbent yang dihasilkan akan dianalisa berdasar kemampuannya dalam menyerap Lithium yang terkandung dalam Lusi.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Diagram Alir Penelitian



Gambar 1. Diagram Alir Penelitian

### B. Material yang digunakan

Material yang digunakan dalam penelitian ini ada beberapa macam yaitu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , Ethanol, Aquades serta lembar Polypropylene (Kimtech®). Dua senyawa pertama digunakan dalam sintesa sample Lithium Mangan Oksida. Dengan pencampuran dengan Ethanol kedua reaktan di-mixing dengan komposisi sesuai dengan perhitungan stoikimetrik masing-masing. Sintesa dilakukan pada Temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama 5 jam dengan atmosfer udara. Setelah proses kalsinasi selesai dilakukan pengujian

XRD pada setiap adsorbent untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk. Selain itu pengujian SEM juga dilakukan untuk mengetahui bagaimana morfologi dan ukuran serbuk LMO yang terbentuk dari masing-masing adsorbent.

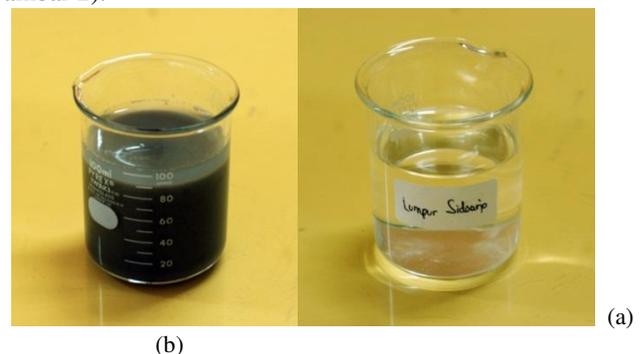
### C. Preparasi Adsorbent

Preparasi Adsorbent dimulai dengan membuat kantung membrane dari lembaran Polypropylene (Kimtex®) yang selanjutnya diisi dengan serbuk Lithium Mangan Oksida hasil sintesa sebanyak 0,1 gram. Sealing pada sisi-sisi membran dilakukan dengan menggunakan *impulse sealer* (dipanaskan).

Untuk dapat bekerja sebagai adsorbent yang mampu menyerap Lithium dari Lusi, adsorbent harus melalui proses *acid treatment* terlebih dahulu. Proses ini dilakukan dengan mencelupkan setiap adsorbent kedalam larutan HCl 0,5M selama 1 hari untuk mengeluarkan Lithium yang terdapat pada adsorbent. Pengujian XRD dilakukan sekali lagi untuk dapat mengetahui apakah yang terjadi kepada struktur kristal masing masing adsorbent setelah keluarnya Lithium dari adsorbent.

### D. Preparasi Lumpur Sidoarjo

Lusi yang digunakan ialah yang baru keluar dari *caldera*, lumpur tersebut mengandung campuran dari air dan padatan dengan temperatur kurang lebih mencapai  $80^\circ\text{C}$ . Sebelum dilakukan proses adsorpsi Lithium, Lusi di-*centrifuge* terlebih dahulu untuk dapat memisahkan air Lusi dengan padatan-padatan yang lain (seperti dapat dilihat pada Gambar 2).



Gambar 2. Lumpur Sidoarjo sebelum(a) dan sesudah sentrifuge(b)

### E. Skema Penelitian

Setelah preparasi adsorbent LMO serta Lusi selesai dilakukan proses adsorpsi Lithium dimana adsorbent akan dicelupkan kedalam air Lusi selama 1 hari. Pada proses ini akan terjadi adsorpsi Lithium dari Lusi ke dalam adsorbent. Setelah 1 hari adsorbent dikeluarkan dari air Lusi dan kemudian dilakukan pengujian ICP untuk mengetahui kandungan Lithium yang tersisa pada air Lusi.

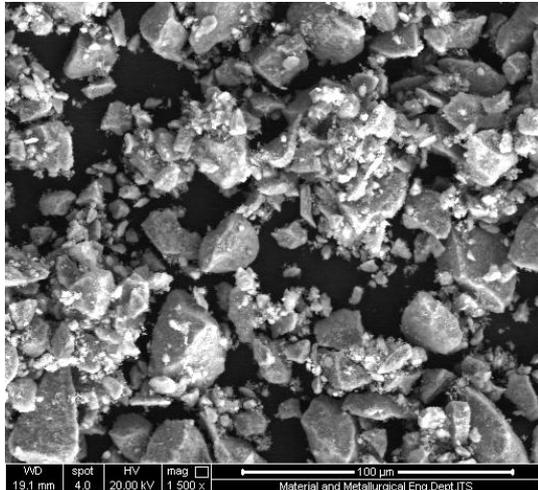
## III. ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

### A. Analisa SEM

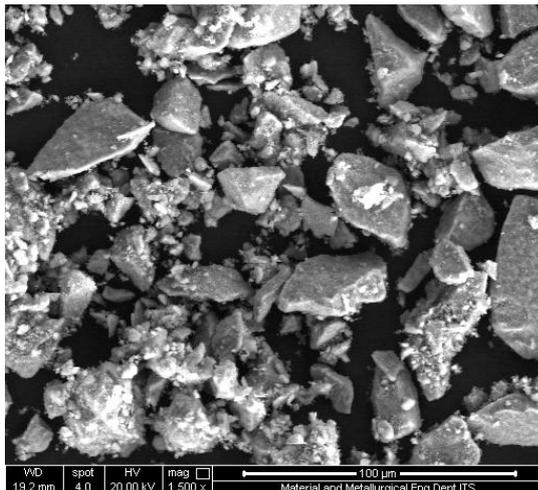
Pengujian SEM dilakukan untuk mengetahui ukuran butir dan morfologi dari serbuk adsorbent hasil proses sintesa. Dari Gambar 3 (a)-(d) diketahui bahwa serbuk yang dihasilkan memiliki ukuran yang beragam antara  $3\ \mu\text{m}$  sampai  $60\ \mu\text{m}$ .

Membran Polypropylene (Kimtex®) digunakan untuk menjadi kantong bagi serbuk adsorbent selama proses *acid*

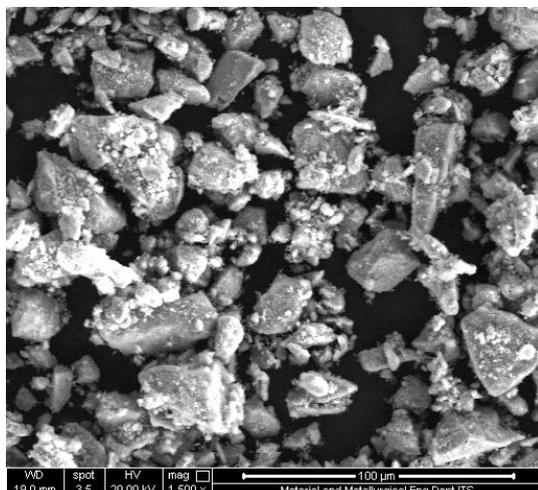
treatment dan proses adsorpsi Lithium, ukuran pore dari membran Polypropylene yang digunakan sekitar 3,35  $\mu\text{m}$  [8]. Hal ini tentu menjadi pertimbangan, karena ukuran serbuk yang lebih kecil dari pori membran akan mengakibatkan terjadinya *adsorbent loss* selama proses *acid treatment* dan adsorpsi lithium. Hilangnya serbuk adsorben selama proses *recovery* Lithium tentunya tidak diinginkan, karena akan mempengaruhi kemampuan adsorben untuk dapat menyerap Lithium



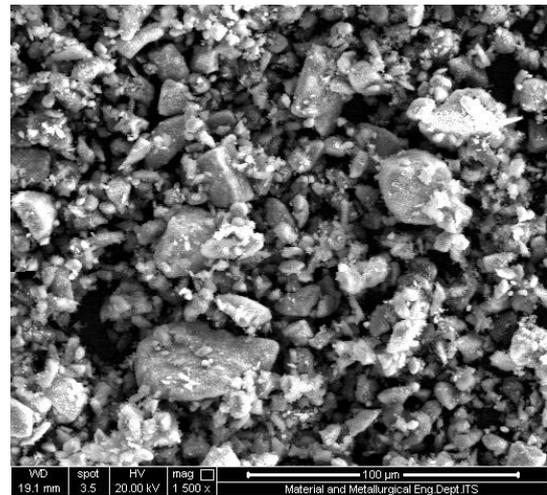
(a)



(b)



(c)

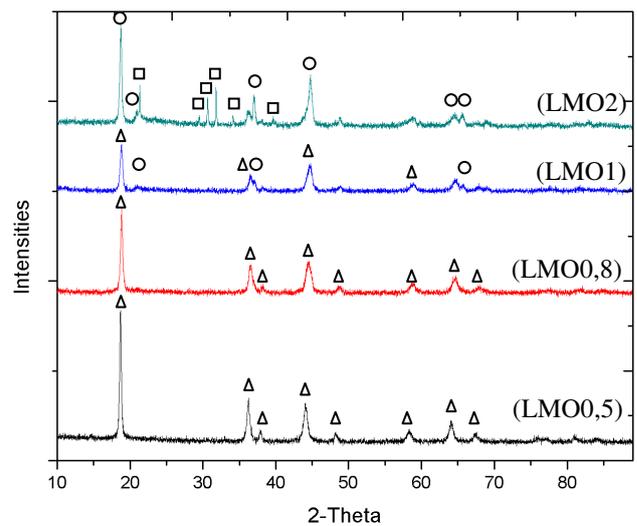


(d)

Gambar 3. Hasil pengujian SEM dari adsorben LMO 0,5(a); LMO 0,8(b); LMO 1(c); LMO 2(d).

### B. Analisa Struktur Kristal

Pada pengujian XRD hasil kalsinasi dapat kita lihat pada Gambar 4. Hasil difraksi pada adsorben LMO yang berbentuk struktur kristal spinel terbentuk pada sample LMO 0,5 dan LMO 0,8, hal ini diketahui dengan mencocokkan LMO 0,5 dengan PDF Card 00-035-0782 serta LMO 0,8 dengan PDF Card 01-088-0460.



Gambar 4. Hasil Pengujian XRD menunjukkan struktur kristal yang terbentuk pada masing-masing adsorben.  $\Delta$ =struktur spinel;  $\square$ =Lithium Karbonat;  $\circ$ = $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

Pada pengujian XRD hasil sintesa dapat kita lihat pada Gambar 4. Hasil difraksi pada sample LMO 0,5 dan LMO 0,8 menunjukkan terbentuknya kristal dengan struktur spinel murni, hal ini diketahui dengan mencocokkan LMO 0,5 dengan PDF Card 00-035-0782 serta LMO 0,8 dengan PDF Card 01-088-0460. Bentuk dari struktur spinel yang terbentuk pada LMO 0,5 dan LMO 1 dapat dilihat pada Gambar 5 (a) dan (b). Sedang pada adsorben LMO 1 diketahui bahwa selain terbentuk struktur spinel Lithium Mangan Oksida, juga muncul beberapa peak lain, seperti pada 2-theta 20,92; 37,1 dan 65,6. *Peak-peak* tersebut mewakili fasa  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yang memiliki struktur monoklinik.

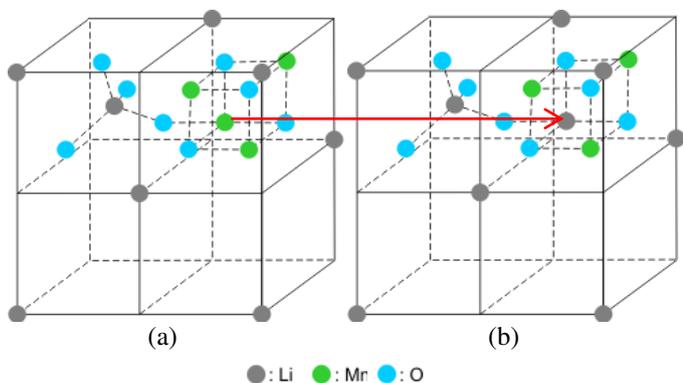
Pada adsorben LMO 2 fasa yang terbentuk adalah  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yang memiliki struktur monoklinik, serta terdapat sisa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  yang tidak bereaksi, hal tersebut diketahui

dengan mencocokkan hasil difraksi dengan PDF Card 00-027-1252 ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) serta PDF Card 0-022-1141 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Dari penjelasan hasil XRD diketahui bahwa LMO 0,5; LMO 0,8 dan LMO 1 memiliki struktur yang sama yaitu berbentuk spinel. Meskipun memiliki struktur kristal yang sama namun terdapat perbedaan pada ketiga adsorbent tersebut, perbedaannya ialah letak atau distribusi dari ion Lithium pada struktur kristal masing-masing adsorben. Pada LMO 0,5 Lithium berada pada posisi tetrahedral dan Mangan berada pada oktahedral (Gambar 5(a)). Semakin bertambahnya rasio Li/Mn, seperti pada LMO 0,8 dan LMO 1, maka akan ada Lithium mengisi posisi oktahedral yang sebelumnya terisi oleh Mangan [9]. Distribusi kation ini dapat dilihat pada Tabel 1 dengan ilustrasi yang dapat dilihat pada Gambar 5.

Tabel 1.  
Distribusi kation pada LMO Spinel [5],[10],[11].

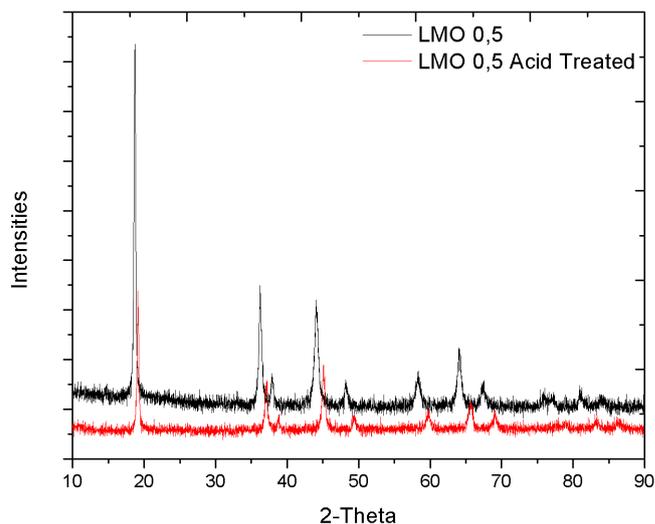
Sample	Distribusi Kation
LMO 0,5	(Li)[Mn <sup>III</sup> Mn <sup>IV</sup> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LMO 0,8	(Li)[Li <sub>0,33</sub> Mn <sub>1,67</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LMO 1	(Li)[Li <sub>0,2</sub> ][Li <sub>0,4</sub> Mn <sub>1,6</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>



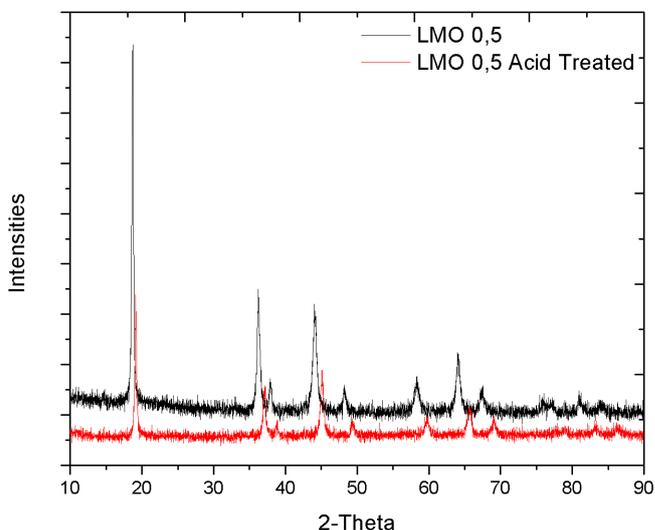
Gambar 5. Struktur Kristal spinel yang dimiliki oleh (a)  $(\text{Li})[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  dan (b)  $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{1,67}]\text{O}_4$  [12].

Pengujian kedua dilakukan setelah adsorbent diberi perlakuan *acid treatment*. Hasil pengujian XRD dapat dilihat pada Gambar 6 sampai 9. Secara umum bentuk kurva dari LMO 0,5;0,8 dan 1 yang mengalami proses *acid treatment* ialah sama, perbedaan yang terjadi ialah pergeseran ke arah kanan atau 2-theta, kesamaan ini menandakan bahwa pada proses *acid treatment* (ketika ion Lithium keluar dari struktur kristal adsorben) struktur spinel tetap terjaga bentuknya, sifat seperti ini bisa disebut dengan topotaktis.

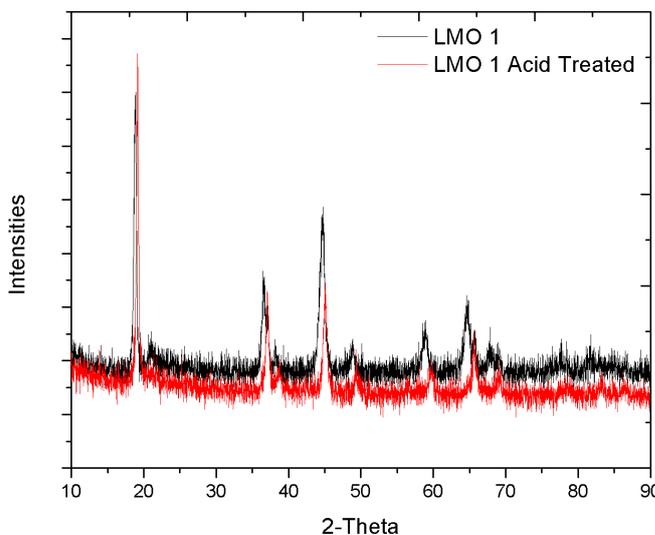
Pada LMO 2 (Gambar 9) perubahan bentuk kurva yang terjadi sangat signifikan. Hal ini menandakan bahwa struktur kristal monoklinik yang dimiliki oleh  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  tidak stabil ketika mengalami proses *acid treatment*. Keluarnya Lithium dari struktur kristal LMO 2 mengakibatkan terjadinya perubahan struktur kristal, yang mana sifat seperti ini tidak dikehendaki ada didalam sebuah adsorbent, karena nantinya akan mempengaruhi performa adsorbent tersebut dalam proses yang berkelanjutan.



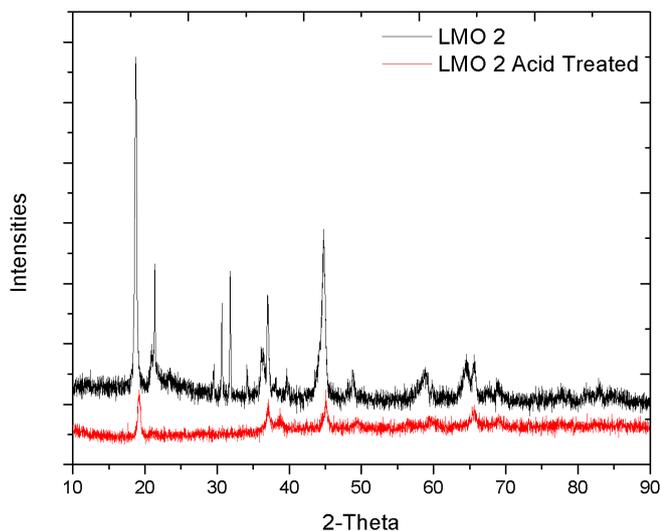
Gambar 6. LMO 0,5 hasil Kalsinasi dan setelah di *Acid Treated*, peak tertinggi pada LMO 0,5 awal berada pada posisi 18,6569, sedangkan pada LMO 0,5-AT peak tertinggi berada pada 19,1184.



Gambar 7. LMO 0,8 Hasil kalsinasi dan setelah di *Acid Treatment*, peak tertinggi pada LMO 0,8 awal berada pada posisi 18,849, sedangkan pada LMO 0,8-AT peak tertinggi berada pada 19,1186.



Gambar 8. LMO 1 Hasil kalsinasi dan setelah di *Acid Treatment*, peak tertinggi pada LMO 1 awal berada pada posisi 18,7993, sedangkan pada LMO 0,5-AT peak tertinggi berada pada 19,1718.



Gambar 9. LMO 2 Hasil kalsinasi dan setelah proses *Acid Treatment*. Didapat perubahan kurva yang signifikan.

Perbedaan yang terjadi pada LMO 0,5; 0,8 dan 1 ialah terdapat pergeseran posisi pada setiap peak ke arah kanan. Pergeseran ini terjadi karena adanya pertukaran ion pada proses *acid treatment*, yaitu Lithium yang keluar dan Hidrogen (yang terdapat pada HCl) masuk. Ukuran dari ion  $Li^+$  jauh lebih besar dibandingkan dengan ion  $H^+$  yaitu 90 pm dengan 35 Fpm.

Pergeseran posisi setiap peak ke arah kanan setelah proses *acid treatment* menunjukkan perubahan *lattice parameter* yang mengecil. Perubahan ukuran *lattice parameter* pada struktur kristal tersebut dapat dihitung dengan rumus berikut:

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

h,k,l = Indeks Miller (didapat dari PDF-card reference dengan d-spacing yang sama dengan hasil pengujian)  
 d = Panjang d-spacing hasil pengujian (Å)  
 a = Unit cell parameter (Å)

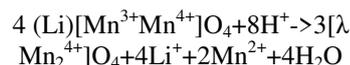
Hasil perhitungan *lattice parameter* dapat dilihat pada Tabel 2. Pada LMO 2 karena terjadi perubahan bentuk kurva XRD maka tidak bisa dibandingkan antara *lattice parameter* awal dengan sesudah *acid treatment* karena bentuk dari kristalnya sendiri pasti sudah berubah.

Tabel 2. Hasil Perhitungan *Lattice Parameter* setelah dan sesudah *acid treatment*.

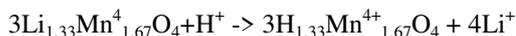
Adsorben	<i>Lattice Parameter</i> (Å)	
	Sebelum <i>Acid Treatment</i>	Sesudah <i>Acid Treatment</i>
LMO 0,5	8,23	8,06
LMO 0,8	8,16	8,04
LMO 1	8,15	8,08

Reaksi yang terjadi selama proses *acid treatment* sudah banyak dijelaskan oleh beberapa penelitian sebelumnya, seperti pada LMO 0,5 keluarnya Lithium dapat dijelaskan dengan reaksi redoks, dimana ada  $Mn^{3+}$  yang terdisproporsionasi menghasilkan  $Mn^{4+}$  dan  $Mn^{2+}$ , reaksi ini menghasilkan  $\lambda$ - $MnO_2$  yang memiliki vakansi pada posisi

tetrahedral, dari reaksi ini diketahui ada mangan yang terlarut pada HCl yaitu  $Mn^{2+}$  [8].



Sedang pada LMO 1 dan 0,8 terjadi reaksi yang berupa pertukaran ion antara ion  $Li^+$  dan  $H^+$  [10], tidak terjadi reaksi redoks selama proses *acid treatment* hal ini terjadi karena pada LMO 1 dan 0,8 hanya terdapat Mn bervalensi 4 yang stabil terikat oleh oksigen.



C. *Analisa Lithium Uptake*

Proses adsorbs dilakukan dengan cara mencelupkan adsorben kedalam air Lusi selama 1 hari. Pengujian ICP digunakan untuk mengetahui kandungan Lithium yang terdapat pada air Lusi sebelum proses adsorbsi dan setelah proses adsorbsi. Tujuan pengujian ini adalah untuk mengetahui seberapa besar kemampuan setiap adsorben untuk menyerap Lithium yang terdapat di air Lusi.

Hasil dari pengujian dapat dilihat pada Tabel 3, diketahui bahwa pada adsorben LMO 0,5-1 terjadi proses adsorbsi Lithium dari air Lusi, hal ini diketahui karena jumlah Lithium sesudah proses adsorbsi berkurang dari jumlah Lithium Lusi awal. Sedangkan pada LMO 2 Lithium pada Lusi justru bertambah tinggi (7.92 mg/l), ini menandakan tidak terjadinya proses penyerapan ion Lithium. Dengan menggunakan rumus dibawah ini maka dapat diketahui kemampuan dari Lithium Uptake setiap adsorben, dan hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 3.

$$Lithium\ Uptake = \frac{((x - y) \times v)}{m}$$

x= Kandungan Lithium Lusi preadsorbsi (mg/liter)  
 y= Kandungan Lithium Lusi postadsorbsi (mg/liter)  
 v= Volume air lumpur sidoarjo (liter)  
 m= Massa adsorben (gram)

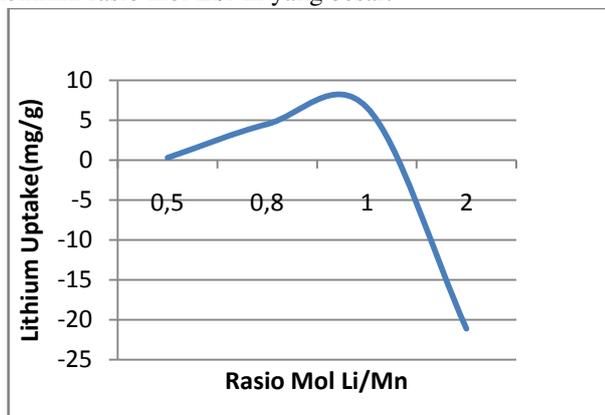
Tabel 3. Lithium Uptake

Adsorben	LuSi preadsorbsi (x)	LuSi postadsorbsi (y)	Lithium Uptake (mg/g)
LMO 0,5	5,81 mg/l	5,78 mg/l	0,3
LMO 0,8		5,36 mg/l	4,5
LMO 1		5,25 mg/l	6,6
LMO 2		7,92 mg/l	-21,1

Pada LMO 0,5-1 dapat diketahui bahwa semakin tingginya rasio mol Li/Mn maka akan semakin besar pula kemampuan dari adsorben tersebut untuk dapat menyerap Lithium. Namun hal ini tidak berlaku pada LMO 2, seperti diketahui pada pengujian XRD bahwa LMO 2 tidak memiliki kemampuan untuk mempertahankan struktur kristalnya bisa jadi mengakibatkan tidak adanya kemampuan untuk menyerap Lithium pada Lusi.

Perbedaan kemampuan penyerapan Lithium dari adsorben LMO 0,5-1 (Gambar 10) bisa dikaitkan dengan semakin banyaknya site yang dapat menarik ion Lithium pada struktur kristal dari adsorben yang memiliki mol rasio

Li/Mn yang semakin besar. Seperti yang sudah dibahas pada sub-bab XRD bahwa semakin tingginya rasio mol Li/Mn pada adsorbent maka semakin banyak pula posisi mangan yang tergantikan oleh Lithium. Hal ini menyebabkan pada saat proses adsorpsi site yang dapat menarik Lithium akan semakin banyak pada adsorben yang memiliki rasio mol Li/Mn yang besar.



Gambar 10. Grafik kemampuan adsorpsi Lithium (Lithium uptake) dari masing masing adsorben menunjukkan bahwa pada LMO 0,5-1 semakin tinggi rasio mol Li/Mn maka semakin besar pula kemampuannya untuk menyerap Lithium.

#### IV. KESIMPULAN

Setelah melakukan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Proses adsorpsi Lithium dari Lumpur Sidoarjo dapat dilakukan dengan menggunakan Adsorben berbasis LMO.
2. LMO 1, 0,8 dan 0,5 memiliki struktur kristal Spinel, sedangkan pada LMO 2 memiliki struktur kristal Monoklinik.
3. Adsorben LMO dengan struktur kristal Spinel memiliki kemampuan menyerap Lithium paling tinggi pada rasio mol Li/Mn 1 dengan Lithium Uptake sebesar 6,6 mg/g, pada LMO 2 yang berstruktur Monoklinik tidak dapat menyerap Lithium

#### V. DAFTAR PUSTAKA

- [1] B.W. Jaskula. "Lithium". (January, 2013). *U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries*. 94-95
- [2] R.J. David, S.A. Simon, R.E. Swarbrick and M.J. Tingay. "Probabilistic longevity estimate for the LUSI mud volcano, East Java". *Journal of the Geological Society* 168, 517-523.
- [3] W. Tanikawa. "The Mechanism of Overpressure Generation in the LUSI Mud Volcano". (2011). *E-Proceeding Symposium on Future Lusi*. BPLS.
- [4] K. Ooi, Y. Miyai and S. Katoh. "Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent". (1986). *Separation Science And Technology*, 21(8), pp. 755-766
- [5] R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi. "Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent ( $H_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ ) Derived from  $Li_{1,6}Mn_{1,6}O$ ". (2001). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2054-2058
- [6] A. Kitajou, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka. "Selective Recovery Of Lithium From Seawater Using A Novel  $MnO_2$  Adsorbent II-Enhancement Of Lithium Ion Selectivity Of The Adsorbent". (2003). *Ars Separatoria Acta* 2, 97-106
- [7] L. Wang, W. Ma, R. Liu, H. Yan Li, C. Gong Meng. "Correlation between  $Li^+$  Adsorption Capacity and the Preparation Conditions Of Spinel Lithium Manganese Precursor". (2006). *Solid State Ionics* 177, 1421-142
- [8] Kang-Sup Chung, Jae-Chun Lee, Wan-Keun Kim, Sung Bok Kim, Kuk Young Cho. "Inorganic adsorbent containing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater". (2008). *Journal of Membrane Science* 325, 503-508

- [9] W.I.F. David, M.M. Thackeray, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough. "Lithium Insertion Into  $\beta$ - $MnO_2$  And The Rutile-Spinel Transformation". (1984). *Mat. Res. Bull.*, Vol. 19, pp. 99-106.
- [10] J. C. Hunter. "Preparation of a New Crystal Form of Manganese Dioxide:  $A-MnO$ ". (1981). *Journal Of Solid State Chemistry* 3, 142-147
- [11] B. Amundsen, P. B. Aitchison, G. R. Burns, D. J. Jones, J. Roziere. "Proton Insertion and Lithium-Proton Exchange In Spinel Lithium Manganates". (1997). *Solid State Ionics* 97, 269-276,