

No.8809 無機イオン交換体による海水微量成分の選択吸着

(リチウムイオン記憶交換体—単斜晶系アンチモン酸の合成とそのイオン交換特性)

阿部 光雄 (東京工業大学理学部)

1. 研究目的

海水中には、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、モリブデンやバナジウムの採取可能な有用微量成分が含まれ、また、人間の活動に伴って¹³⁷Csや⁹⁰Sr、トリプテルズなど微量の有害成分が放出されている。特に、この中でリチウムはわが国におけるリチウム資源戦略の意味からも海水からの抽出技術の基礎を確立する必要がある。しかしながら、濃厚な塩溶液である海水中の微量成分を効果的に分離することは極めて困難であり、従来の方でその分離を期待することは難しいと考えられる。

本研究ではイオン記憶効果を利用してリチウムに高選択性をもつ無機イオン交換体の合成を目的とし、合成条件の確立とイオンの選択性を検討した。

2. 研究方法

いま、リチウムをイオン結合に保ちながら交換体の骨格が合成でき、後で骨格構造をあまり変えることなしに、イオン結合しているリチウムを酸でプロトン交換できれば、この交換体はあたかもリチウムイオンを記憶しているかのように、リチウムに対して特異的な選択性を示すことが考えられる。

実験は五塩化アンチモンを水酸化リチウム溶液中で加水分解して、ヘキサヒドロキシアンチモン酸リチウム $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ を合成し、これを分別濾過後、900°Cに焼成すると LiSbO_3 が得られる。冷後、1M硝酸溶液で交換体中のリチウムをプロトンで交換すると単斜晶系のアンチモン酸(M-SbA)が合成された。得られたM-SbAについてX-線回折、熱分析、IRスペクトル、および各種アルカリ金属イオンを含む溶液中でのpH滴定曲線の測定を行った。

3. 結果と考察

六方晶系の構造をもつ $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ を900°Cに加熱すると斜方晶系の LiSbO_3 に変わる。これを硝酸でプロトン交換するとM-SbAが得られた。 LiSbO_3 は斜方晶系、M-SbAは単斜晶系であったが基本的には構造はほとんど変わらなかった。

M-SbAのpH滴定曲線はみかけ上、強い一塩基性酸を示し、リチウムイオン吸着量は他のアルカリ金属イオンと比べて著しく大であり、リチウムイオンに対して高い選択性を示した。

4. 今後の課題

この高選択性を利用して、海水中に存在しているリチウムイオンの採取を検討する。

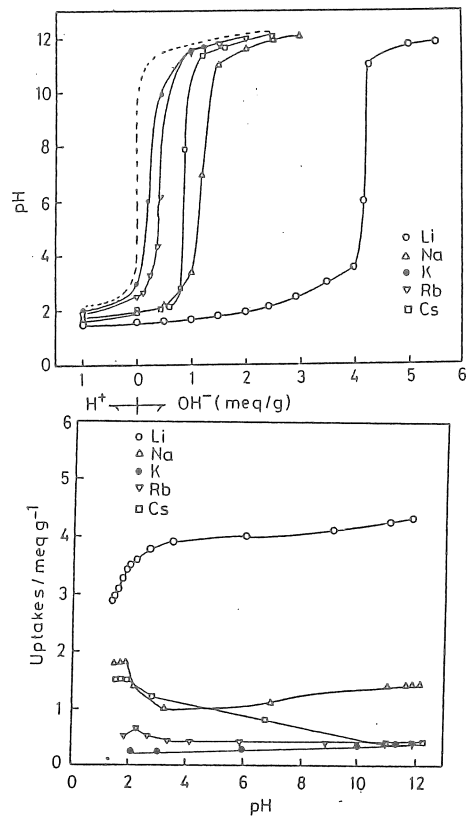


Fig.1.pH Titration Curves and Uptakes of Alkali metal ions on M-SbA in H⁺ form. Ionic Strength:0.1, Temp.:30°C

Na.8809 無機イオン交換体による海水微量成分の選択吸着

(リチウムイオン記憶交換体—単斜晶系アンチモン酸の合成とそのイオン交換特性)

阿部光雄(東京工業大学理学部)

要約

本研究は種々の無機イオン交換体についてリチウムイオンの選択性を検討し、それぞれの分離に最も効果的な分離回収法の基礎を確立することを目的として行った。

まず、選択した無機イオン交換体は市販品として2種類のほか、8種類を合成し、海水中のリチウムの吸着性を検討した。

更に、イオン記憶効果を利用する発想法によって、アンチモン酸リチウムを合成し、その中のリチウムイオンを硝酸を用いてプロトン交換した結果、リチウムに高選択性の新化合物—単斜晶系アンチモン酸が得られた。

第1章. 各種無機イオン交換体による海水中のリチウムの吸着性

1. はじめに

無機イオン交換体は古くから知られており、ゼオライトやモンモリロナイトなどが研究されている。合成無機イオン交換体は耐熱性や耐放射線性を持つことから、放射性核種の吸着分離材料として期待されてきた。

無機イオン交換体はイオン交換樹脂に比べて、耐熱性や耐放射線性に優れていることが知られているが、最近では、特定のイオンに対して特異的な選択性を示す例が報告され、多量成分が存在する溶液から微量成分の選択的分離や濃縮への応用が期待されている。

有機イオン交換樹脂は水溶液中で柔軟な構造を持ち、交換しているイオンは水溶液中と似た水和構造をとるため、その大きさに応じて膨潤・収縮する。それに対して、無機イオン交換体ではキャビテイの骨格が強固であるため、水溶液におけるイオンと似た水和構造がとりにくくなりイオン交換樹脂とは異なった選択性を示すと考えられている。

本研究者は、新しい無機イオン交換体についてその合成やイオン交換性の基礎的研究を行い、いくつかの特異的な選択性を見出している。

一方、海水中には、リチウム ($170 \mu\text{g}/\text{l}$)、ストロンチウム ($8,500 \mu\text{g}/\text{l}$)、ルビジウム ($120 \mu\text{g}/\text{l}$)、モリブデン ($10 \mu\text{g}/\text{l}$) やバナジウム ($1.5 \mu\text{g}/\text{l}$) が存在し、採取可能な有用成分と考えられている。また、人間の活動に伴って ^{137}Cs や ^{90}Sr 、トリプチルスズなど微量の有害成分が海水中に放出されており、それが環境破壊の可能性として地球規模で問題になってきている。

しかしながら、濃厚な塩溶液である海水中に存在する微量成分を効果的に分離することは極めて困難であり、従来の方法でその分離を期待することは難しいと考えられる。

無機イオン交換体の一種である含水酸化チタンによる海水中からウランの採取のように、ある種の無機イオン交換体の選択性を利用することによって有用微量成分が採取可能であると期待されている。

本研究は各種の無機イオン交換体を合成し、各種のイオンの選択性を検討し、それぞれの分離に最も効果的な分離回収法の基礎を確立することを目的とする。本研究者は既に各種のアンチモン酸化合物、含水酸化チタンや含水酸化マンガンにおける各種イオンの選択性を基礎的に検討しており、上記成分に対して高選択性をもつものがあることを見出している^{2,3,6)}。

特に、この中でリチウムはその資源を100%外国に依存しているものの一つであり、また、核融合炉が商業規模で運転されるようになれば地上に存在するリチウム資源では不十分であり海水中のリチウム資源に頼らざるを得ない。このことはわが国における資源戦略の意味からもこの抽出技術の基礎を確立する必要がある。

特に、本研究者らによって見出されたアンチモン酸チタン及びスズ^{2,3)}はリチウムイオンに対して優れた選択性を持つことを見出している。

本研究では各種合成無機イオン交換体について海水中のリチウムの吸着性を検討し、更にリチウムのイオン記憶効果を利用してリチウムイオン高選択性無機イオン交換体を合成し、イオン交換反応の基礎的検討を行った。

1. 1. 各種合成無機イオン交換体における海水中のリチウムの選択性

当研究室で合成した次の各種無機イオン交換体および市販の吸着材についてバッチ法により30℃で海水中のリチウムの吸着率を測定した。

1. 2. 選択した各種無機イオン交換体

1. 結晶性アンチモン酸(C-SbA-Na⁺形)
2. 含水酸化ジルコニウム(ZrO₂-Na⁺形、)
3. 含水酸化チタン(TiO₂-Na⁺形)
4. 酸化チタン(TiO₂-ソ連製)(3とほとんど同じ)
5. α-りん酸ジルコニウム(α-ZrP)
6. ハイドロタルサイト(キーワードKW300-協和化学製)
7. 含水酸化マンガン(α-MnO₂-CRYMO-クリプトメラン型-Na⁺形)
8. 含水酸化マンガン(λ-MnO₂-H⁺形)
9. アンチモン酸チタン(TiSbA-Na⁺形)
10. アンチモン酸スズ(SnSbA-Na⁺形)

1. 3. 実験方法

a. 海水試料

使用した海水は四国高松沖1Kmから採取し、0.45μmメンブランフィルターで濾過したものを使用した。その化学分析結果は従来報告されたものとよく一致し、Li含有量は0.0000245mol/l(0.16ppm)であった。

b. 吸着実験

交換体量0.025gおよび海水量の50または500mlをアンプル管内に入れ、温度30℃で12日間浸漬し、上澄液中のリチウムイオン濃度を原子吸光法で測定した。

1. 4. 実験結果と考察

上記の10種類の無機イオン交換体のリチウムイオン吸着量は結晶性アンチモン酸(C-SbA-Na⁺形)、含水酸化ジルコニウム(ZrO₂-Na⁺形、)、含水酸化チタン(TiO₂-Na⁺形)、酸化チタン(TiO₂-ソ連製)(3とほとんど同じ)およびα-りん酸ジルコニウム(α-ZrP)ではほとんど認められず、Li⁺の吸着量は0.001meq/g以下であった。

ハイドロタルサイト(キヨワードKW300-協和化学製), 含水酸化マンガン(α - MnO_2 -CRYMO-クリプトメラン型- Na^+ 形), 含水酸化マンガン(λ - MnO_2 - H^+ 形), アンチモン酸チタン(TiSbA- Na^+ 形)およびアンチモン酸スズ(SnSbA- Na^+ 形)では表1. に示したように顕著な吸着量を示した。

表1. 1. 各種合成無機イオン交換体における海水中のリチウムの吸着性

交換体	海水量(ml)	Li吸着率(%)	Li吸着量(meq/g)	最終pH
KW300	50.0	22.40	0.011	8.08
α - MnO_2	50.0	11.02	0.005	6.75
λ - MnO_2	500	49.45	0.240	7.95
TiSbA	500	29.92	0.146	7.90
SnSbA	500	35.30	0.173	7.97

海水のpH: 8.1, 交換体量: 0.025g, 30°C, 平衡時間: 12日間

以上の実験結果からキヨワードKW300は若干の吸着量を持ち¹⁾, λ - MnO_2 , TiSbAおよびSnSbAで高い吸着性が観察され, すでに報告された結果を支持している²⁻⁵⁾。 α - MnO_2 はカリウムイオンに対して優れた選択性があることが知られているが⁶⁾, Li^+ に対しても僅かながら選択性を示した。

しかしながら, Li^+ 選択性は十分とはいえず, より高い選択性が望ましいと考えられた。そこで, イオン記憶と言う新しい見地から Li^+ 高選択性無機イオン交換体が合成出来るという着想によって以後の研究を行った。

1. 5. 文献

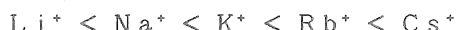
1. 馬場, 井上, 五藤, 中森, 海水誌, 38, 137 (1984)
2. M. Abe and K. Hayasi, Hydrometallurgy, 12, 83 (1984)
3. M. Abe and R. Chitrakar, Hydrometallurgy, 19, 117 (1987)
4. G. V. Leont'eva and V. V. Vol'khin, Zh. Prikl. Khim., 44, 2615 (1971)
5. K. Ooi, Y. Miyai and S. Katoh, sep. Sci. Technol., 21, 755 (1986)
6. M. Tsuji and M. Abe, Solvent. Extr. Ion Exch., 2, 253 (1984)

第2章 新しい結晶性アンチモン酸 $\text{H S b O}_3 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}^{1)}$

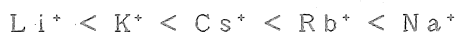
2. 1. はじめに

4価および5価金属の含水酸化物は両性および陽イオン交換性を示すことが知られている。^{2,3)} また、Sn, Zr, Sb, TaおよびNbはイオン伝導体として知られている^{3,4)}。特に、5価のアンチモン酸は強酸性の陽イオン交換体として挙動することを報告した⁵⁾。いわゆるアンチモン酸は1935年頃からコロイド化学者らによって研究されたが、その合成法や化学的、物理的挙動が複雑であるため混乱した研究結果が得られ、困難な研究の一つとされていた。1968年 Abe, Ito^{6,7)}によって、アンチモン酸には無定形、ガラス状および立方晶系の結晶性のものがあること、およびそれらの合成条件が確立された。この立方晶系アンチモン酸は組成 $\text{S b}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表され、格子定数 10.38Å をもつ $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ の空間群に属することを明らかにした⁴⁾。それらのものについてイオン交換性を検討した結果、微量アルカリ金属イオンの選択性は硝酸溶液中で

無定形およびガラス状アンチモン酸においては通常の強酸性イオン交換樹脂と同様に



の順であったが立方晶系アンチモン酸では



の順であり、選択特異性が観察された⁸⁾。

さらに、各種の金属イオンについて、選択性を検討した結果、約 1Å の有効結晶イオン半径をもつイオンに対して高い選択性(サイズ選択性)を示した⁸⁻¹¹⁾。

以上のように、イオン交換の選択性は結晶構造に大きく依存することが考えられる。

2. 2. イオン記憶効果を利用したリチウム高選択性イオン交換体の創製

ソ連のVol'khinら¹³⁾は KMnO_4 と H_2O_2 から合成した MnO_2 に Li^+ を交換させ、それを 500°C に焼成して得られたイオンシープ型 MnO_2 は Li^+ に対して高い選択性を示した。また、本研究者らは KMnO_4 と MnSO_4 から合成したクリプトメラン型 MnO_2 は K^+ や Rb^+ に対して高い選択性を示すことを見出ししている¹³⁾。さらに、含水酸化チタンに水酸化リチウムを加え、水熱処理をしたものは高いpH領域でリチウムイオンに対して高選択性を示す。

以上の考察から、交換体のホスト-即ち骨格-を共有結合で造り、ゲストのイオンをイオン結合を保持したまま合成することができ、あとで鉱酸などでイオン結合している Li^+ を H^+ で交換したとき、その骨格構造が維持されていれば、この交換体はあたかも Li^+ を記憶しているかのように Li^+ に対して高選択性を持つことが期待される。

本研究者らはアンチモン酸を用いて種々な試みを行った結果、 Li^+ 記憶交換体を合成することに成功した。

2. 3. 実験

2. 3. 1. LiSbO_3 の合成

4M SbCl_5 (40cm^3)に CO_2 を除去した 1M LiOH 溶液を加え、空気を通じながら 60°C で2日間熟成すると LiSb(OH)_6 の沈澱が得られる。得られた LiSb(OH)_6 の沈澱を水洗して過剰の LiOH を除き、風乾後、 900°C で4h加熱して LiSbO_3 を合成した。

2.3.2. LiSbO_3 から HSbO_3 の変換

得られた約10gの LiSbO_3 (100-200メッシュ)を、付着した微粒を除くために、水洗した後、カラムにつめて11M HNO_3 溶液を0.1 cm^3/min の流速で、 Li^+ が LiSbO_3 中に0.1%以下になるまで通した。水洗後、風乾し、NaCl飽和溶液入りのデシケター中に保存した。

2.3.3. 生成物の化学分析

得られた生成物の化学分析は既に報告した方法¹²⁾、即ち試料をKClを含む塩酸溶液に溶解し、副成した I_2 を気化させた後、希釈し、SbおよびLiは標準添加法により原子吸光光度法で定量した。

2.3.4. 生成物の同定

得られた生成物の同定は粉末X-線回折法、熱分析および赤外線吸収スペクトル(IR)によって行った。粉末X-線回折はPhillips社製自動粉末X-線回折装置PW-1700、熱分析は理学電機社製Thermoflex, 8001で10°C/minの加熱速度で、IR測定はJASCO IR Spectrometer DS-710Gを用いKBr錠剤法で行った。

2.3.5. イオン交換反応の化学量論性

イオン交換反応の化学量論性の検討は0.1M アルカリ金属塩溶液10 cm^3 に0.1gの交換体を1週間、30°Cで浸漬後、交換したアルカリ金属イオンおよび H^+ を既報に基づいて定量した¹²⁾。

2.4. 結果と考察

2.4.1. LiSbO_3 の合成

予め加水分解して4M SbCl_5 (40 cm^3)を調製し、これに CO_2 を除去した1M LiOH 溶液を加え、空気を通じながらかくはんし、60°Cで2日間熟成すると LiSb(OH)_6 の結晶が得られた。常温では結晶化に約1ヶ月間以上を要したが、60°Cでは2日間で結晶性の高いものが得られた。得られた LiSb(OH)_6 の沈澱を水洗して過剰の LiOH を除き、風乾後900°Cで4h加熱し LiSbO_3 を合成した。 LiSbO_3 は KSb(OH)_6 と LiCl を加えて LiSb(OH)_6 を合成してから、また Sb_2O_3 と Li_2CO_3 を900°Cで加熱しても得られる。しかしながら、これらの方法ではカラム操作に適した粒状のものは得られなかった。

2.4.2. HSbO_3 の調製

LiSbO_3 から HSbO_3 の変換を種々の濃度の硝酸溶液で行った結果、常温で1ヶ月間カラム法で1M HNO_3 を通すと約70%が、11M HNO_3 では99%の Li^+ が溶出した。しかしながら、試料中の Li^+ を完全に除くことは極めて困難であった。風乾したものは極めて安定で1年以上変化は認められなかったが、純水中に5日以上浸漬すると徐々に立方晶系のアンチモン酸に変化し HSbO_3 との混合物となった。

2.4.3. 化学分析結果

合成した LiSb(OH)_6 、 LiSbO_3 および HSbO_3 の化学分析の結果を表1に示す。

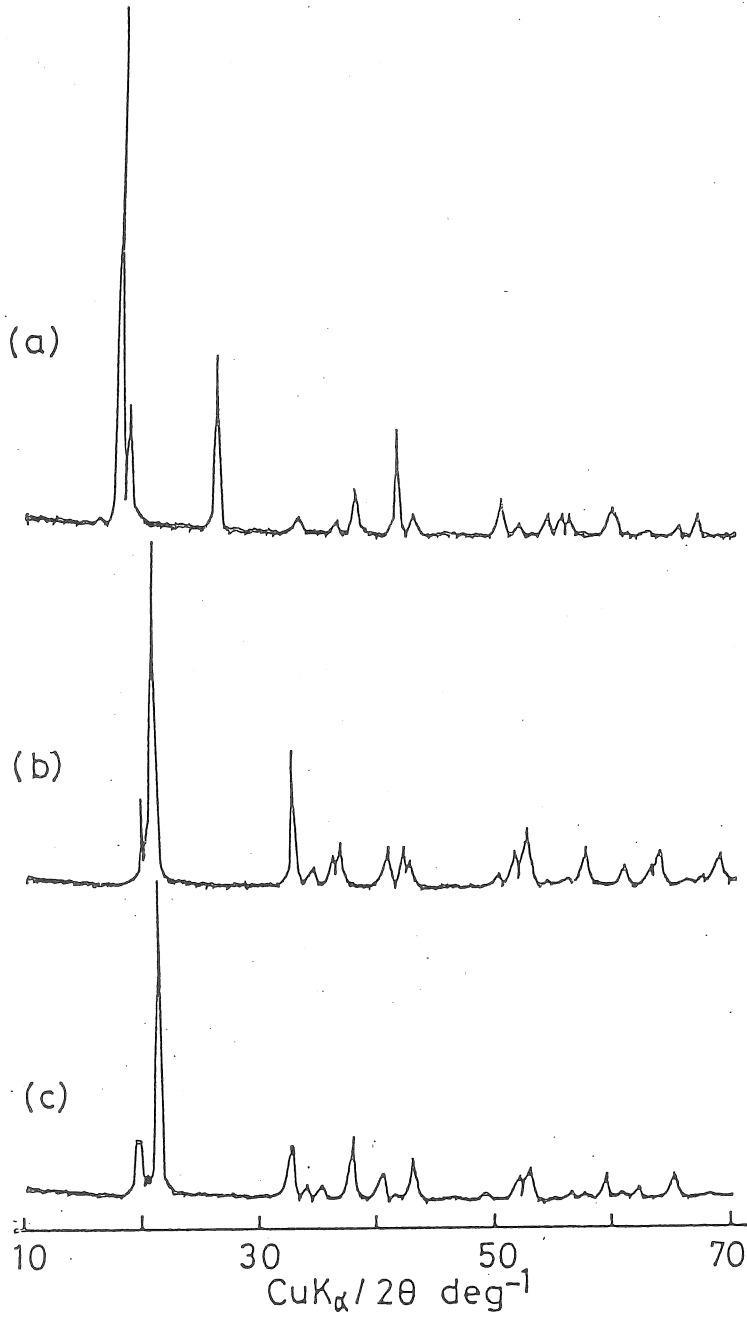


図2. 1. $\text{LiSb}(\text{OH})_6$, LiSbO_3 および HSbO_3 の粉末X-線回折図形

a) : $\text{LiSb}(\text{OH})_6$, b) : LiSbO_3 , c) : HSbO_3

表2. 1. 合成したLiSb(OH)₆, LiSbO₃およびHSbO₃の化学分析

合成物		Li (%)	Sb (%)
LiSb(OH) ₆	理論値	3.01	52.77
	分析値	3.06	52.12
LiSbO ₃	理論値	3.93	68.90
	分析値	3.91	68.18
HSbO ₃	理論値	0.00	74.77
	分析値	0.04	70.38

表2. 1に示したように得られたLiSb(OH)₆およびLiSbO₃の化学分析値は理論値と良く一致した。また、得られたHSbO₃の組成はHSbO₃・0.12H₂Oと表すことができた。

2. 4. 3. X-線回折

LiSb(OH)₆, LiSbO₃およびHSbO₃・0.12H₂OのX-線回折図形を図2に示した。LiSb(OH)₆は六方晶系に属し文献値とよく一致した¹⁴⁾。LiSbO₃およびHSbO₃は非常に類似した回折図形を与えるが、HSbO₃はβ値が90.75°であるためLiSbO₃の斜方晶系よりも単斜晶系に属しているとする方が妥当であり、H⁺形の方が若干ゆがんでいると考えられた。この新化合物の結晶学的パラメータを表2. 2に、X-線回折データを表2. 3に示した。

表2. 2. LiSb(OH)₆, LiSbO₃およびHSbO₃の結晶パラメータ

化合物		結晶系	結晶パラメータ	ASTM NO.
LiSb(OH) ₆	文献値	六方晶系	a = 5.351Å c = 4.918Å	2-0446
	実験値	六方晶系	a = 5.350Å c = 4.915Å	
LiSbO ₃	文献値	斜方晶系(Pnch)	a = 4.893Å b = 8.481Å c = 5.182Å	24-598
	実験値	斜方晶系(Pnch)	a = 4.899Å b = 8.480Å c = 5.182Å	
HSbO ₃	実験値	単斜晶系 (P2 ₁ /m or P2 ₁)	a = 4.752Å b = 8.676Å c = 5.263Å β = 90.75°	

LiSbO₃とHSbO₃との単位格子の体積を求めるとそれぞれ215.28Å³および216.98Å³を示し、H⁺形の方が若干大きいことがわかった。

表2. 3. HSbO_3 の粉末X線回折データ

h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I/I_0
1 0 $\bar{1}$	4.5277	4.5254	24	3 0 2	1.9337	1.9344	1
1 0 1	4.4735	4.4735	23	2 2 1		1.9337	
2 0 0	4.3392	4.3371	8	4 1 1	1.8557	1.8550	2
1 1 0	4.1679	4.1679	100	4 1 $\bar{1}$	1.8381	1.8409	2
1 1 $\bar{1}$	3.2699	3.2781	<1	3 2 0		1.8360	
1 1 1		3.2581		3 1 $\bar{2}$	1.8114	1.8114	<1
2 1 0		3.2041		3 1 2	1.7922	1.7918	1
2 1 $\bar{1}$	2.7485	2.7485	21	0 2 2	1.7656	1.7641	7
2 1 1	2.7257	2.7257	24	3 2 $\bar{1}$	1.7389	1.7381	8
0 0 2	2.6330	2.6330	7	3 2 1	1.7293	1.7293	9
3 0 $\bar{1}$	2.5486	2.5488	9	4 0 $\bar{2}$	1.6851	1.6848	1
3 0 1	2.5204	2.5211	3	4 0 2	1.6640	1.6637	1
3 1 0	2.4675	2.4707	1	5 1 0	1.6292	1.6303	7
0 2 0	2.3774	2.3761	22	2 2 2		1.6292	
0 1 2	2.3013	2.3030	1	4 2 0	1.6032	1.6022	3
1 1 2	2.2297	2.2298	10	1 3 0	1.5592	1.5584	6
3 1 1		2.2276		2 1 $\bar{3}$	1.5452	1.5453	3
1 1 2	2.2186	2.2197	9	2 1 3	1.5334	1.5331	3
4 0 0	2.1676	2.1691	3	3 0 $\bar{3}$	1.5094	1.5089	2
0 2 1		2.1661		3 0 3	1.4917	1.4919	3
1 2 $\bar{1}$	2.1031	2.1040	12	6 0 0	1.4463	1.4463	1
2 1 2	2.0239	2.0247	<1	2 3 $\bar{1}$	1.4330	1.4338	7

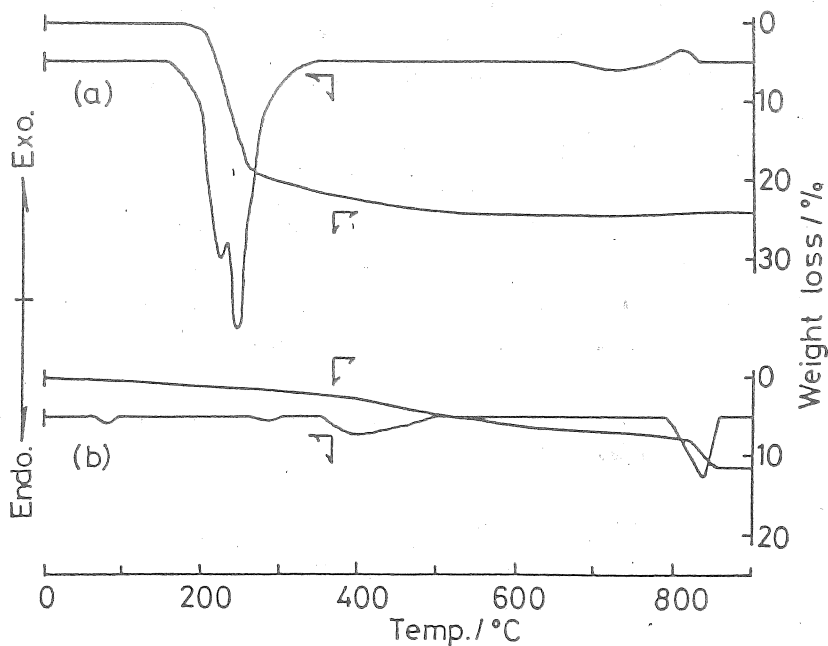


図2. 2. LiSb(OH)_6 および HSbO_3 の熱分析

a) : LiSb(OH)_6 , b) : HSbO_3

2. 4. 3. 熱分析結果

$\text{LiSb}(\text{OH})_6$ の熱分析の結果、ゼオライト水は認められず、結合水の脱離と考えられる 225°C および 245°C に減量に伴う吸熱が認められた。 LiSbO_3 では当然のことながら 900°C まで吸熱も発熱も認められず、 $\text{HSbO}_3 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ では 80°C でゼオライト水に基づく少量の脱水が、 280 および 400°C で結合水の脱離に基づく吸熱が認められ、 900°C で大きな吸熱がみとめられた。 $\text{HSbO}_3 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ を 200°C で4 h加熱した試料ではX-線回折のd値は殆ど変わらないが、回折強度は若干減少した。 350°C で4 h加熱した試料ではルチル型の回折図形($d = 3.36, 2.50, 2.34$ および 1.70Å)を与えた。このことから、熱分析における 400°C の吸熱は構造変化を伴う結合水の脱離によると考えられた。 900°C に加熱した後の試料のX-線回折図形は $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ であることを示し、熱分析で $780\text{--}900^\circ\text{C}$ の吸熱は Sb_2O_5 から Sb_2O_4 への脱酸素反応によると考えられた。

2. 4. 4. IR吸収スペクトル

$\text{LiSb}(\text{OH})_6$ のIRスペクトルは既に報告されたものとよく一致しOHに帰属できる 3300 cm^{-1} 、 SbOH の overtone に帰属される 2100 cm^{-1} 、 SbOH の変角振動に帰属される 1035 cm^{-1} 、 SbO の伸縮振動に帰属される 720 cm^{-1} が観察された。 LiSbO_3 ではOHに関する振動はすべて観察されなくなり、 SbO に関する振動のみが観察された。 HSbO_3 ではOHおよび SbOH に帰属される $3120\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ の振動が認められ、さらに水素結合しているOHの存在を示した。また、微量のゼオライト水に帰属される 1600 cm^{-1} 、 SbOH の変角振動に帰属される $1190\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 、および SbO の伸縮振動が観察され、化学分析および熱分析の結果を支持している。

3. 4. 4. イオン交換反応の化学量論性

n^+ の金属イオンがイオン交換体中の H^+ と交換するとき、交換した金属イオンと当量の H^+ が溶液中に遊離される。横軸と縦軸を同じく meq/g にとってプロットした結果、 45° の直線関係が得られ、イオン交換反応が化学量論的に行われていることがわかった。イオン交換反応の選択性は



の順に増大し、 Li^+ は他のアルカリ金属イオンと比べて著しく大きな選択性を示すことがわかった。ここで、 Na^+ や Cs^+ が比較的选择性が大であるのは H^+ とこれら金属イオンの共存下に5日以上浸漬すると徐々に立方晶系のアンチモン酸に変化し、 HSbO_3 との混合物となったためであることを粉末X-線回折の結果確認している。 HSbO_3 において、 Li^+ が他のアルカリ金属イオンに比べて著しく高い選択性をもつことは海水や地熱水中の Li^+ を選択的に回収できる可能性を示唆している。

3. 5 結論

HSbO_3 は LiSbO_3 から H^+ で Li^+ を交換することによって得られた。得られた HSbO_3 は単斜晶系に属し、 $a = 8.676\text{Å}$ 、 $b = 4.752\text{Å}$ 、 $c = 5.263\text{Å}$ 、および $\beta = 90.75^\circ$ で、カラムに適した粒状物として得られた。化学分析、熱分析およびIRスペクトルの結果、 $\text{HSbO}_3 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ で表すことができ、 SbOH の存在が確認された。アルカリ金属イオンと HSbO_3 中の水素イオンとの交換反応は化学量論的に行われていることがわかった。

新しく合成された HSbO_3 は他のアルカリ金属イオンに比べて、 Li^+ に対して著しく高い選択性をもつことがわかった。このことは海水や地熱水中の Li^+ を選択的に回収できる可能性を示唆した。

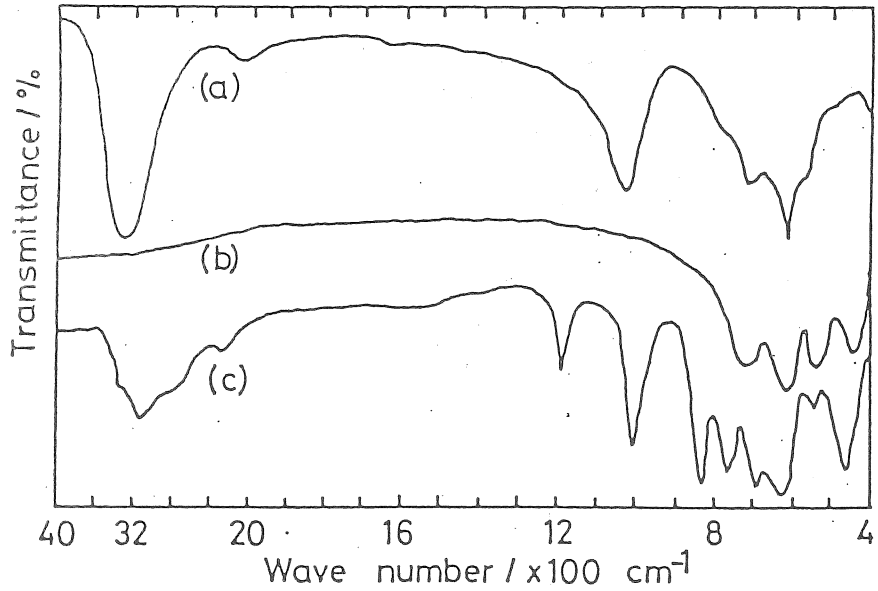


図2. 3. LiSb(OH)_6 , LiSbO_3 および HSbO_3 のIRスペクトル

a) : LiSb(OH)_6 , b) : LiSbO_3 , c) : HSbO_3

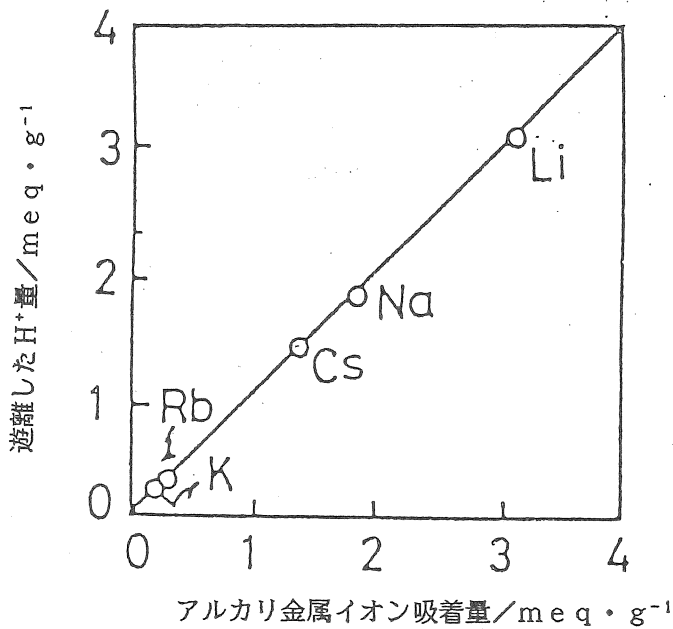


図2. 4. イオン交換反応の化学量論性

3. 5. 文献

1. R. Chitrakar and M. Abe, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1231 (1988)
2. M. Abe, "Hydroxides and hydrous oxides of Multivalent Metals as Inorganic Ion Exchangers" Chap. 6. in "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield Ed., CRC Press, Boca Raton, Fl., 1982.
3. W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1**, 231 (1980).
4. U. Chowdhry, J. R. Barkley, A. D. English, and A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 917 (1982)
5. 阿部光雄, 伊藤卓爾, *工化*, **70**, 2226 (1967)
6. M. Abe and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 333 (1968)
7. M. Abe and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2366 (1968)
8. M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2685 (1969)
9. M. Abe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 85 (1979)
10. M. Abe and K. Sudoh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1051 (1980)
11. M. Abe and K. Sudoh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2537 (1981)
12. M. Abe and Hayashi, *Sovent Extr. Ion Exch.*, **1**, 97 (1984)
13. V. V. Vol'khin, G. W. Leon'teva and S. A. Onolin, *Neorg. Mater.*, **9**, 1041 (1973)
14. M. Tsuji and M. Abe, *Sovent Extr. Ion Exch.*, **2**, 253 (1984)
15. N. Edstrand and N. Ingri, *Acta Chim Scand.*, **8**, 1021 (1954)
16. R. Frank, *Thermochimica Acta*, **1**, 261 (1970)