

12. 無機イオン交換体による海水微量成分の選択吸着 (No.8902)

阿部 光雄 (東京工業大学)

1. 研究目的

海水中には、リチウム ($170 \mu\text{g/l}$) , ストロンチウム ($8,500 \mu\text{g/l}$) , ルビジウム ($120 \mu\text{g/l}$) , モリブデン ($10 \mu\text{g/l}$) やバナジウム ($1.5 \mu\text{g/l}$) が存在し、採取可能な有用成分と考えられている。前年度は各種イオン交換体における Li^+ 吸着性を検討した¹⁾。さらに、イオン記憶効果を利用する合成法の発想に基づいて、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、単斜晶系アンチモン酸(以下M-SbA)が得られた。微量アルカリ金属イオンについてその選択性を検討した結果、リチウムに対して高い選択性を示すことを報告した^{2,3)}。

本年度の研究では、30, 45 および 60 °C において、 Li^+/H^+ 交換反応のイオン交換等温線を作成し、 Li^+ の吸着状態について熱力学的考察を行ない、さらに ^1H および ^7Li NMRを測定した。

2. 研究方法

2.1. Li^+/H^+ 交換等温線図の作成 : 30, 45 および 60 °C において、0.10 g の M-SbA をイオン強度を 0.1 とした 10.0 ml の $\text{LiOH} + \text{LiNO}_3$ または $\text{LiNO}_3 + \text{HNO}_3$ 溶液中に浸漬して行なった。平衡到達後、上澄液の pH の測定は窒素気流中で、金属イオン濃度の測定は Varian Techtron 1100 原子吸光分析装置を用いて発光または原子吸光法によって行ない、吸着金属イオン濃度は上澄液中の濃度と初濃度との差から求めた。

2.2. ^1H および ^7Li NMR の測定 : ^1H および ^7Li NMR の測定は 270 MHz FT-NMR 装置を用い、通常測定、および MAS (マジックアングルスピンニング) を用いて行なった。

3. 研究結果と考察

3.1. Li^+/H^+ 交換等温線図 : 得られた Li^+/H^+ 交換等温線図を Fig.1 に示した。pH 2 以上において高い選択係数を示した。熱力学的平衡定数を Gains, Thomas の式から算出し、 Li^+/H^+ 交換の熱力学的考察を行なった結果、 Li^+ が脱水和して交換すると推定された。

3.2. ^1H NMR による検討⁴⁾ : 本実験に用いた M-SbA の組成式は $\text{HSbO}_3 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ で表される。

^1H NMR の測定を HSbO_3 の H^+ と H_2O の H^+ とを区別して測定した結果、 HSbO_3 中の H^+ が殆ど水和せずに Li^+ と交換し、1/2 交換までは 6 配位で、それ以上では 4 配位で交換していることを示した。

4. 論文

1. R. Chitrakar, M. Tsuji, M. Abe, and K. Hayashi, 日本海水学会誌, 印刷中
2. 阿部光雄, R. Chitrakar, 辻 正道, 化学と工業, 42, No.7, 659 (1989)
3. R. Chitrakar and M. Abe, Solvent Extr. Ion Exch., 7, 721-733 (1989),
4. Y. Kanzaki, R. Chitrakar and M. Abe, J. Phys. Chem., 94, 2206 (1990)

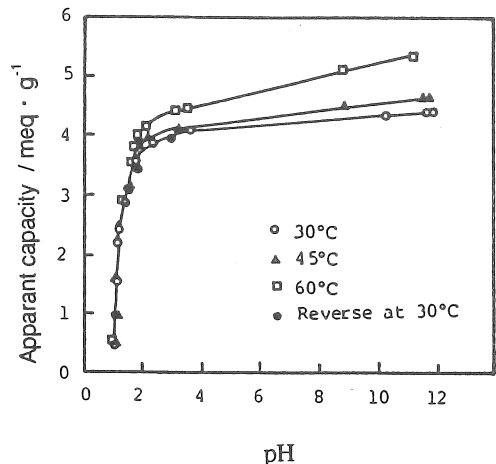


Fig. 1. pH dependence on Li^+ uptakes on M-SbA at different temperatures

11. 無機イオン交換体による海水微量成分の選択吸着 (No.8902)

阿部光雄(東京工業大学)

1. 研究目的

海水中には、リチウム ($170\mu\text{g/l}$) , ストロンチウム ($8,500\mu\text{g/l}$) , ルビジウム ($120\mu\text{g/l}$) モリブデン ($10\mu\text{g/l}$) やバナジウム ($1.5\mu\text{g/l}$) 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 $^{17}\text{C s}$ や $^{90}\text{S r}$, 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。

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。

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、微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^{2,13)}。

本研究において前年度は市販品として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。その中で、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、単斜晶系アンチモン酸が得られた。微量アルカリ金属イオンについてその選択性を検討した結果、リチウムに対して高い選択性を示した。

本研究では、選択性の検討は Li^+/H^+ 反応について30, 45 および60℃においてイオン交換等温線を作成し、 Li^+ の吸着状態について ^1H および ^7Li NMRを測定し、更に海水からの Li^+ の採取を検討した。

2. 研究方法

2. 1. 単斜晶系アンチモン酸(M-SbA)の合成¹¹⁾

単斜晶系アンチモン酸(以下M-SbAと呼ぶ)の合成は既に報告した方法によって合成した。すなわち、4 M SbCl_5 (40 cm^3)に CO_2 を除去した1 M LiOH 溶液を加え、 CO_2 を除去した空気を通じながら60℃で2日間熟成すると $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ の沈澱が得られる。得られた $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ の沈澱を水洗して過剰の LiOH を除き、風乾後、900℃で4 h加熱して LiSbO_3 を合成した。得られた約10 g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、M-SbA試料とした。

2. 2. pH滴定曲線の作成

0.10 gのM-SbAをイオン強度を0.1とした10.0 mlの $\text{MOH} + \text{MNO}_3$ または $\text{MNO}_3 + \text{HNO}_3$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ および Cs^+)に浸漬し、平衡到達後、上澄中のpHおよび金属イオンの濃

度を測定した。上澄液中のpHの測定は窒素気流中に行ない、金属イオン濃度の測定はVarian Techtron 1100原子吸光分析装置を用いて発光または原子吸光法によって行ない、吸着金属イオン濃度は上澄液中の濃度と初濃度との差から求めた。

2. 3. ^1H および ^7Li NMRの測定¹⁷⁾

^1H および ^7Li のNMRの測定は270MHz FT-NMR装置を用い、通常測定、およびMAS(マジックアングルスピニング)を用いて行った。X線構造解析は20本以上の主ピークを選び、Zone Finding Methodにより行った。

2. 4. 海水から Li^+ の採取

海水中から Li^+ の採取の採取実験はバッチ法およびカラム法によって行なった。

2. 4. 1. 海水試料

使用した海水は四国高松沖1Kmから採取し、 $0.45\ \mu\text{m}$ 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 $0.0245\ \text{mol/l}$ ($0.16\ \text{ppm}$)であった¹⁸⁾。

2. 4. 2. バッチ法による Li^+ の吸着

交換体量 $0.025\ \text{g}$ および海水量の 50 または $500\ \text{ml}$ をアンプル管内に入れ、温度 30°C 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。

2. 4. 3. カラム法による Li^+ の吸着と溶離

300°C に加熱したM-SbA {以下M-SbA(300)と呼ぶ} を $2.0 \times 0.20\ \text{cm}$ ($0.02\ \text{g}$)のカラムに充填し、カラム上部から海水を通し、 Li^+ 貫流曲線を作成した。また、他のアルカリ金属イオン濃度も原子吸光分析によって測定した。カラムに吸着した Li^+ は $10\ \text{M HNO}_3$ 溶液を溶離液として、溶離を行なった。

3. 研究結果と考察

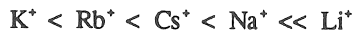
3. 1. 単斜晶系アンチモン酸(M-SbA)の同定

M-SbAはX線回折、IR、熱分析を用いて同定を行なった結果、すでに報告した結果と良

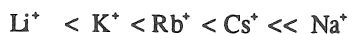
く一致した。

3. 2. pH滴定曲線

M-SbAのpH滴定曲線は水酸化アルカリ金属MOH(M = Li, Na, K, Rb, Cs) の滴定量と共に強い一塩基酸のpH飛躍を示した (Fig. 1. Top)。Li⁺ではブランクpH滴定曲線との差は他のアルカリ金属イオンに比べて著しく大きく、吸着量が大であることを暗示した。上澄液の分析結果から求めたみかけのLi⁺の交換容量は他のアルカリ金属イオンに比べて著しく大きく、pH滴定曲線の結果と良く一致した (Fig. 1. Bottom)。pHが約4以上では



の順にみかけの交換容量は増大した。この結果は既に、著者らによって報告した立方晶系アンチモン酸C-SbAのみかけの交換容量の結果²⁾;



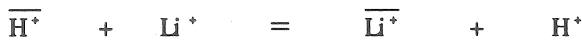
と著しく異なり、特に、C-SbAではLi⁺に対して著しく低い交換容量を示すのに対して、M-SbAではLi⁺に対して著しく高い交換容量を示した。特に60℃における最大交換容量 (5.4 meq/g) はSb 1原子について1個のH⁺が交換にあずかるとしたときの理論交換容量 (5.7 meq/g) に一致した。M-SbAの吸着量がNa⁺について特異的な挙動 (即ち、pHの増大と共に一度減少し、また増大する) はNa⁺吸着実験終了後、M-SbAのX線回折の結果、C-SbAが混合していることがわかった。Cs⁺についても同様にC-SbAの混合が認められたが、K⁺やRb⁺についてはC-SbAの生成は認められなかった。

M-SbAの結晶構造はLiSbO₃に極めて類似しており、Li⁺の位置が占める空間は約0.74 Å程度と推定され、それより大である他のアルカリ金属イオンは進入することが出来ないためLi⁺のみに対して高い選択性を示し、他のアルカリ金属イオンに対しては”イオンふるい効果”を示したものと考えられた。

3. 2. 2. Li⁺/H⁺交換の熱力学的考察

イオン交換平衡の熱力学的諸数値はpH滴定曲線の結果から Argersingerらの方法によって求

めた。いま、この反応のイオン交換平衡式は次式で表される。



バーは交換体中のイオンを表す。この反応の熱力学的交換平衡定数Kは次式で表される。

$$K = \frac{\overline{a_{\text{Li}}} a_{\text{H}}}{a_{\text{H}} \overline{a_{\text{Li}}}} \quad \dots \dots \dots 1)$$

a および \overline{a} はそれぞれ交換体中および溶液中の活量を示す。一般に交換体中の活量を求めることが困難であるため選択係数Kc (正確にはcorrected rational selectivity coefficientと呼ばれている) は \overline{X} を交換体の等量分率として次式で表される。

$$Kc = \frac{\overline{X_{\text{Li}}} a_{\text{H}}}{\overline{X_{\text{H}}} a_{\text{Li}}} \quad \dots \dots \dots 2)$$

ここで、理論交換容量を $X_{\text{Li}} = 1.00$ とし、2)式よりKcを算出した。算出したlog Kc と X_{Li} との関係はをFig. 2 に示した。log Kc は $\overline{X_{\text{Li}}} = 0.4$ まではほぼ一定であったがその点以上で減少し、 $\overline{X_{\text{Li}}} = 0.7$ 付近で再び減少した。log Kc の温度変化は $\overline{X_{\text{Li}}} = 0.5$ 付近から差が認められた。熱力学的交換平衡定数Kは簡略化したGains, Thomasの式から次式によって算出される。

$$K = \int_0^1 \log Kc \, d\overline{X_{\text{Li}}} \quad \dots \dots \dots 3)$$

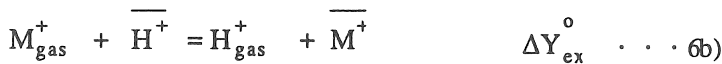
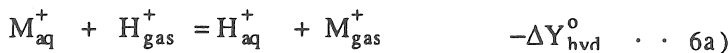
得られた30, 45 および60℃のKの値を25℃の値に外挿したlog Kの値から反応の自由エネルギー-DG°を次式により算出し、

$$DG^\circ = -RT \ln K \quad \dots \dots \dots 4)$$

エンタルピー変化DH°およびエントロピー変化DS°は定法により次式により算出した。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad \dots \dots \dots 5)$$

イオン交換反応式1) は次の2つの式に分けて表すことができる。



ここに、YはG, H, およびSの熱力学的状態関数を示す。 $\Delta Y_{\text{hyd}}^\circ$ は水溶液中のイオンの水和の熱力学的状態関数の差²⁰⁾の逆数および $\Delta Y_{\text{ex}}^\circ$ は交換体内のイオンの変化を示す。もし、交換

体内の両イオンが水溶液中のイオンと同じ水和状態であれば ΔY_{hyd}° の値は ΔY_{ex}° と等しくなり、overallの ΔY° はゼロとなる。3)式から求めたlog K および熱力学的状態関数値をTable 1に示した。

Table 1. Thermodynamic Data for Li^+ / H^+ exchange on M-SbA

Temp. (°C)	log K	ΔG° kcal/mol	ΔG°_{298} kcal/mol	ΔH°_{298} kcal/mol	ΔS°_{298} eu/eq	ΔH°_{hyd} kcal/mol	ΔH°_{ex} kcal/mol	ΔG°_{hyd} eu/eq	ΔG°_{ex} eu/eq
30	-2.40	2.83							
45	-1.75	2.54	2.93	11.25	27.92	137.4	148.6	-2.4	25.5
60	-1.20	1.38							

log Kを1/Tでプロットした、いわゆるvan't Hoff Plottはほぼ直線関係を示し、この測定範囲内において ΔH° および ΔS° は一定とみなすことができ、van't Hoffの式から ΔG° 、 ΔH° および ΔS° を算出した。Table 1に示したように特に ΔS°_{hyd} は極めて大きな値をとることがわかった。この大きな ΔS°_{hyd} は水溶液中のイオンが脱水和して交換する際によく観察される。そこで、この Li^+ の脱水和交換を確かめるために 1H および 7Li NMRの測定を行なった。

3. 3. 1H および 7Li NMRの測定

3. 3. 1. 1H NMR による検討

本実験に用いたM-S b Aはすでに述べたように組成式 $HSbO_3 \cdot 0.12H_2O$ で表され、 Li^+ と H^+ のイオン交換は $HSbO_3$ 中の H^+ との間で起こると考えられる。 1H NMRの測定を行うにあたり $HSbO_3$ の H^+ と H_2O の H^+ とを区別する必要がある。Fig. 4.は Li^+ の吸着量が異なる試料A-E (Fig. 3.参照)の 1HNMR スペクトルを示した。 H^+ 形のM-S b Aにおいて中央のシャープなピーク (N) と、これに重なった幅の広いピーク (W) が重なって現れている。吸着量が増加するに従って幅の広いピークの強度は減少し、理論交換容量 (5.7meq/g)に近い試料Eにおいてはバックグラウンドを差し引くと幅広いピークは完全に消失し、中央のシャープなスペクトルのみが残っている事が解った。Fig. 5.にピーク (N) とピーク (W) のスペクトル強度とリチウム吸着量との関係を示す。ピーク (W) の強度は Li^+ 吸着量の増加

と共に減少し、試料E(交換率95%)ではほとんどゼロとなった。このことは、イオン交換可能なプロトン(HSbO₃のプロトン)のスペクトルであることを支持している。一方ピーク(N)は何らかの理由で減少はしているが、完全にゼロにはなっていない。つまりピーク(N)はイオン交換に寄与しないプロトン(組成式H₂O中のプロトン)であると考えられた。

以上の考察から次のことが結論できる。

- (i)中央のシャープなピーク(N)は0.12H₂OのH⁺によるもので、イオン交換にはほとんど関与しない。
- (ii)幅の広いピーク(W)はHSbO₃のH⁺によるもので、このH⁺がLi⁺と交換する。

3. 3. 2. ⁷Li NMR による検討

Fig. 6. にLiSbO₃と試料A~E(Fig. 3.参照)の⁷Li NMR スペクトルを示す。リチウムは核スピン3/2を持つので、立方対称場では1本の吸収線を示すのに対し、3回対称場に置かれると吸収線は2本に分裂する^{21,22)}。LiSbO₃のスペクトルは2本に分裂しており、しかもこれは2本の異なる吸収線の和(シミュレーション)で表すことが出来なかった。従ってLiSbO₃では結晶中のLi⁺が(O²)の3回対称場中に存在していることを示唆している。これに対して交換率の少ない試料Aではスペクトル線は比較的シャープで、交換率が増加するにつれて線幅は広がり、LiSbO₃のスペクトルに近づく。試料Eでは中央の小さいピークを除けばLiSbO₃のそれとほぼ完全に一致した。A~Eのスペクトル線の形の変化は交換率が増加するにつれて、Li⁺のサイトがO²の立方対称場から3回対称場へ変化していることを示唆している。この変化は交換容量が2.7meq/g(飽和交換容量の半分)を越えると顕著になっている。この変化はX線回折における変化に良く対応している。中央の小さいピークは、残留する水のために、一部のLi⁺が水和状態で吸着していることを示唆しており、LiSbO₃→HSbO₃→LiSbO₃の変化が完全に可逆ではなく、格子欠陥等が生じたことを示唆している。

3. 2. 3. Li⁺交換に伴うX線構造解析

Fig. 7. にLiSbO₃(1)→HSbO₃(2)→LiSbO₃(3)の過程におけるそれぞれのX線回折図形を示

す。⁷Li NMR のスペクトルにおいては、(1)においては中央に何の吸収もないのに対し、(3)ではリチウム量が殆ど同じであるにもかかわらず、中央に新たな吸収線が認められ、何等かの構造変化が示唆された。しかしながら X線解説においては、そのような徴候は認められず、(1)と(3) はほぼ完全に一致している。

Fig. 8. に HSbO₃(2)、HSbO₃((2') : 0.27meq/g交換)、LiSbO₃(3) の構造解析結果 (格子定数と結晶系) を示す。c₀は交換容量に対して単調に変化しているが、a₀, b₀の値は(2')を境に急激な変化を示している。この変化はNMRの結果とよく対応しており、交換容量が理論値の半分を越えるとリチウムイオン同志の反発が増し、格子が歪んで来ることを示している。

Fig. 9に LiSbO₃結晶の構成元素の配置図を示す。イオン交換するリチウムイオンのチャンネル(通り道)はa軸に沿っており、リチウム同志は静電反発のために歪んで配置されている。NMRで観測された3回対称場は恐らくこの歪みによるものであろうと考えられた。

3. 3. バッチ法およびカラム法による海水中からLi⁺の採取

M-SbAの所定量を取り、液量を種々変化させて海水中からのLi吸着量を測定した結果をTable 2. に示した。ここで濃縮率 (E. R.)を次式によって定義し、海水からどのぐらい濃縮できるかの目安とした。

$$E. R. = \text{Li 吸着量}(\text{meq/g}) / \text{海水中のLi 濃度}(\text{meq/ml}) \dots \dots \dots 6)$$

Table 2. Enrichment of Li⁺ from seawater water on various inorganic ion exchangers.

Exchanger	L/g	Adsorption (%)	Uptakes (meq/g)	E. R.
SnSbA	20	35.3	0.173	7.06 x 10 ³
TiSbA	20	29.9	0.146	5.96 x 10 ³
λ-MnO ₂	20	77.0	0.29	1.5 x 10 ⁴
M-SbA(300)	19	95.0	0.465	1.90 x 10 ⁴

L/g = Ratio of volume of seawater water to weight of exchanger. E. R. = Enrichment ratio.

Table 2. に示したように、M-SbA (300)は他のSnSbA, TiSbAや λ -MnO₂ に比べて大きなE. R.を示した。また、カラム法における性能を検べる目的で濃縮係数(f)を次式のように定義し、

$$f = (\text{交換体中のLi/Na モル比}) / (\text{海水中のLi/Na モル比})$$

各種無機イオン交換体の性能を比較検討した(Table 3.)。その結果、R. E. と同様にM-SbA (300)は他のSnSbA, TiSbAや λ -MnO₂ に比べて大きな f 値を示した。貫流曲線から求めたM-SbA (300)の交換容量2.0 meq/gを示し、他のSnSbAでは0.047-0.062 meq/g, TiSbAでは0.142 meq/gや λ -MnO₂ に比べて大きな f 値を示した。

以上の結果から、M-SBAを用いて海水や地熱水からリチウムを選択的に回収出来ることがわかった。

Table 3. Recovery of of Li+ from seawater with column experiments

Exchanger	Flow rate mL/min	Vol. of seawater(mL)	Wt. of exch. (g)	Uptake(meq/g)		f
				Li	Na	
SnSbA	1	750	0.25	0.062	0.072	1.49 x 10 ⁴
	2	784	0.25	0.047	0.072	1.13 x 10 ⁴
TiSbA	1	740	0.10	0.142	0.026	9.49 x 10 ⁴
	2	800	0.10	0.143	0.026	9.56 x 10 ⁴
M-SbA(300)	0.2	5600	0.04	2.0	0.02	1.76 x 10 ⁶

4. 今後の課題

- (1) 安定なMSbAの合成法を検討する。
- (2) 水分子を全く含まない完全なHSbO₃を合成しイオン交換の検討を行う。
- (2) 中性子回折により、リチウムの絶対座標を決める。

5. 結論

以上の考察から次の結論が得られた。

1. M-SbAの滴定曲線は見かけ上、強一塩基性酸を示した。

2. イオン交換反応の熱力学的解析から交換のエントロピーが増大し、脱水和して交換していることを示した。
3. ^1H NMRの測定から自由に回転する H^+ と束縛されている H^+ が存在し、束縛されている SbOH 中の H^+ が Li^+ と交換することがわかった。
4. ^7Li NMRの検討からはじめトンネル内に Li^+ が6配位で酸素に結合し、 $\overline{X_u}=0.5$ 以上では4配位で結合していることがわかった。
5. M-SbAを用い、海水中からの Li^+ が選択的に回収できることがわかった。

6. 文献

1. Dang V.D. and Steinberg M., Energy, 1978, 3, 325
2. Abe, M.; Ito, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968, 41, 333.
3. Abe, M.; Ito, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968, 41, 2366.
4. Abe, M.; Ito, T. Kogyo Kagaku Zasshi. 1967, 70, 2226.
5. Abe, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42, 2683.
6. Abe, M. "Inorganic Ion Exchange Materials". Clearfield, A. ed.; CRC Press, Boca Raton, Fl. 1982.
7. Abe, M. J. Inorg. Nucl. Chem. 1979, 41, 85.
8. Abe, M.; Sudoh, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 1980, 42, 1051.
9. Abe, M.; Sudoh, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, 43, 2537.
10. Abe, M.; Yoshigasaki, K.; Sugiura, T. J. Inorg. Nucl. Chem. 1980, 42, 1753.
11. Chitrakar, R.; Abe, M. Mat. Res. Bull. 1988, 23, 1231.
12. Tsuji, M.; Abe, M. Solvent Extr. Ion Exch. 1984, 2, 253.
13. Ooi, K.; Miyai, Y.; Katoh, S.; Maeda, H.; Abe, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 407.
14. Abe M., Chitrakar R., and Tsuji, M., 海水学会誌、印刷中
15. 阿部光雄、昭和63年度ソルトサイエンス研究財団助成研究報告集、p. 179, 1990.

16. Chitrakar, R.; Abe, M. *Mat. Res. Bull.* 1988, 23, 1231.
17. Kanzaki Y., Chitrakar R., and Abe M., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 2206
18. Abe M., and Chitrakar R., *Hydrometallurgy*, 1987, 19, 117.
19. Argersinger, Jr. W. J.; Davidson, A. W.; Bonner, O. B. *Trans. Kan. Acad. Sci.* 1950, 53, 404.
20. Rosseinsky D. R., *Chem. Rev.* 1968, 65, 467.
21. Pake G.E. , *J. Chem. Phys.* 16, 327 (1948)
22. Bray P.J., Geissberger A.E., Bocholts F., and Harris I.A., *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 52, 45

研究の発表

掲載論文

1. 論文題目 ; Synthetic Ion Exchange Materials. XLIII. Ion-Exchange Reaction of Alkali Metal Ions / H^+ on Monoclinic Antimonic Acid
著者 ; R. Chitrakar and M. Abe.
論文誌 ; Solvent Extr. Ion Exch., 7, 721-733 (1989), Marcel Dekker Inc.
2. 論文題目 ; NMR Study of H^+ / Li^+ Exchange on Monoclinic Antimonic Acid
著者 ; Y. Kanzaki, R. Chitrakar and M. Abe.
論文誌 ; J. Phys. Chem., 94, 2206-2211 (1990) Am. Chem. Soc.
3. 論文題目 ; A Comparative Study of Li^+ Uptake by a Variety of Inorganic Ion Exchangers
著者 ; R. Chitrakar M. Tsuji M. Abe, and K. Hayashi.
論文誌 ; 日本海水学会誌, 印刷中
4. 論文題目 ; 海水中のリチウム資源とその回収
著者 ; 大井健太, 宮井良孝, 加藤俊作, 阿部光雄
論文誌 ; 日本海水学会誌, 42, 219 (1989)
5. 論文題目 ; 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,
著者 ; 阿部光雄, R. Chitrakar, 辻 正道
論文誌 ; 化学と工業, 42, No.7, 659 (1989)

発表論文

1. 学会等名 : 日本化学会第 58 春期年会 (同志社大学)
時期 : 平成元年 4 月 2 日
題目 : Li^+ 交換単斜晶系アンチモン酸の FT-NMR
発表者 : 神崎 愷、R. Chitrakar, 阿部光雄
2. 学会等名 : 日本海水学会第 40 年会 (岡山)
時期 : 平成元年 6 月 21 日
題目 : リチウムイオン記憶交換体による海水からのリチウムの選択的分離
発表者 : R. Chitrakar、阿部光雄
3. 学会等名 : 日本イオン交換学会第 5 年会 (熊本大学)
時期 : 平成元年 9 月 28 日
題目 : NMR による単斜晶系アンチモン酸のリチウムイオン交換反応の研究
発表者 : R. Chitrakar、神崎 愷、阿部光雄

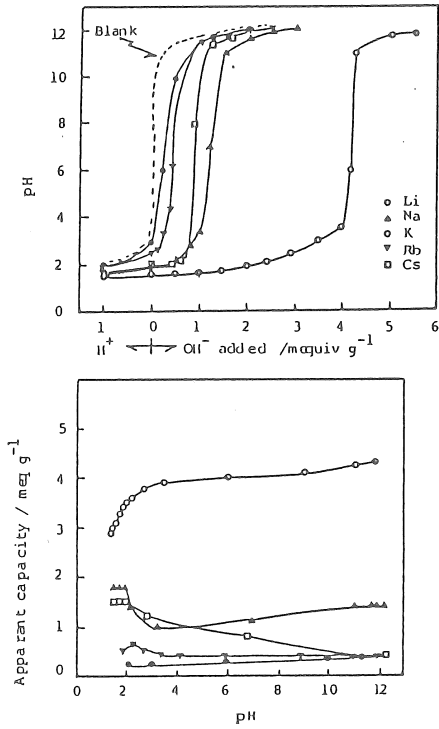


Fig. 1. pH titration curves of alkali metal ions (top) and dependence of pH on uptakes of alkali metal ions (bottom) on M-SbA. Exchanger: 0.10 g, Soln.: 0.1 M (MNO₃ + HNO₃) or (MNO₃ + MOH), M=Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Total vol.: 10.0 mL, Temp.: 30 + 0.5 °C.

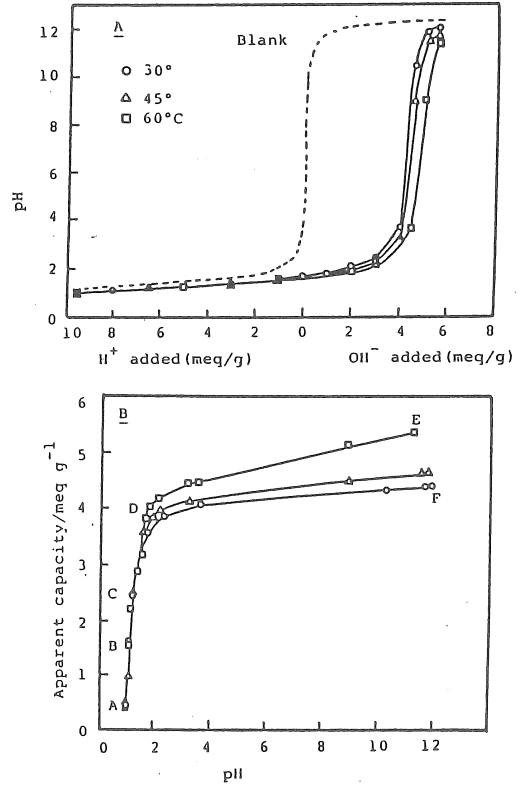


Fig. 3. pH titration curves for Li⁺ at different temperature (A) and pH dependence on Li⁺ uptakes (B) on M-SbA. M-SbA: 0.50 g, Soln.: 0.1 M (LiNO₃ + HNO₃) or (LiNO₃ + HNO₃). Total vol.: 50.0 mL.

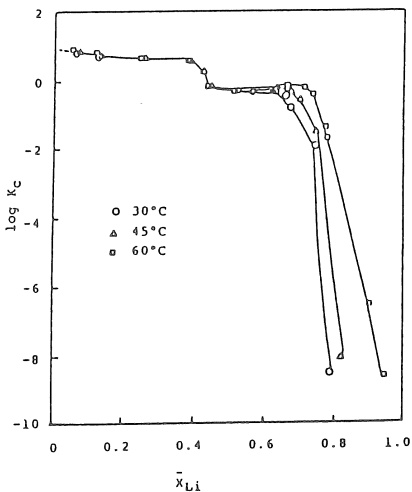


Fig. 2. Plot of log K_c vs. equivalent fraction of Li⁺, \bar{x}_{Li} on M-SbA.

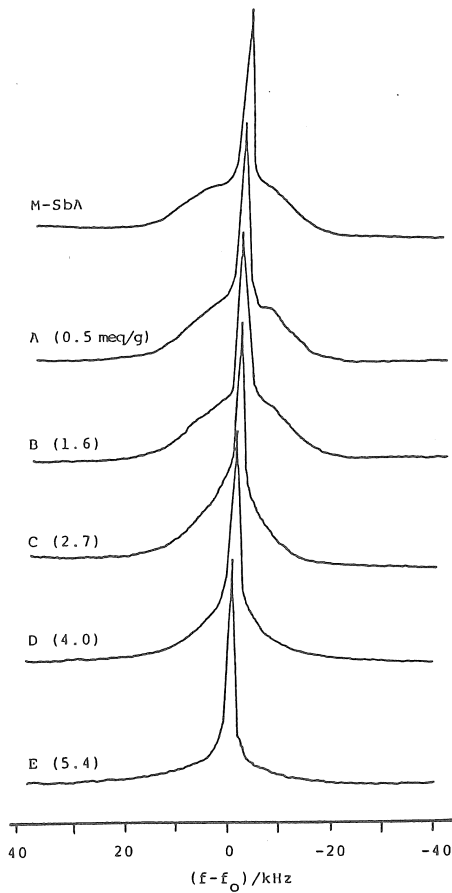


Fig. 4. ^1H NMR spectra of M-SbA and MSbA with different uptake of Li^+ .

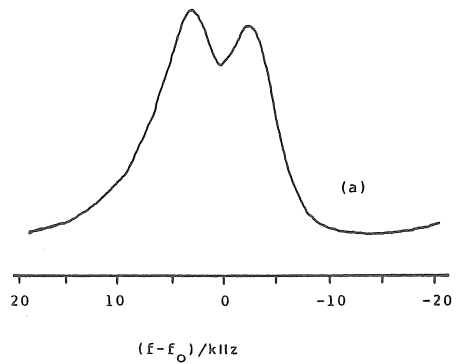
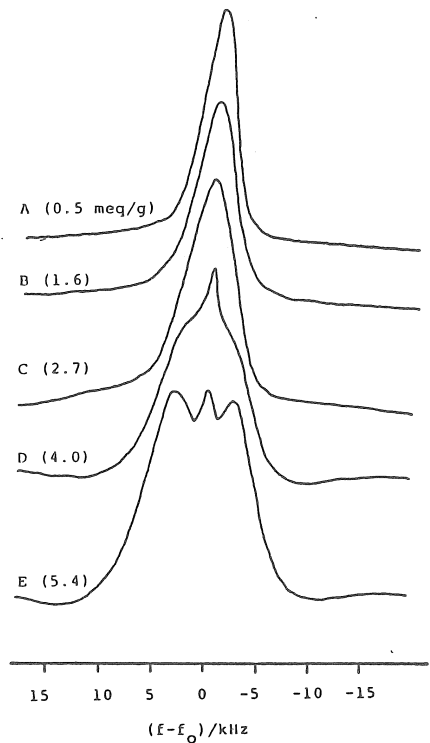


Fig. 6. ^7Li NMR spectra of MSbA for different uptakes of Li^+ (top) and LiSbO_3 (bottom).

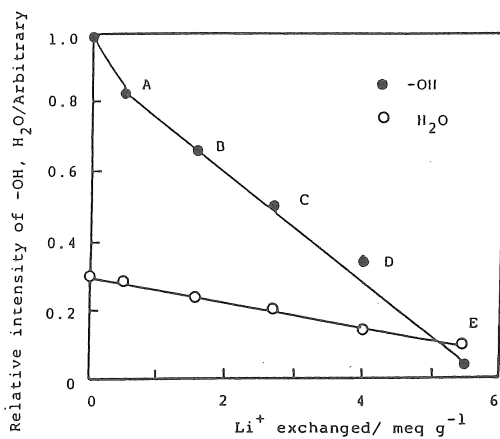


Fig. 5. ^1H NMR signal intensity of $-\text{OH}$ and H_2O vs. uptake of Li^+ on M-SbA.

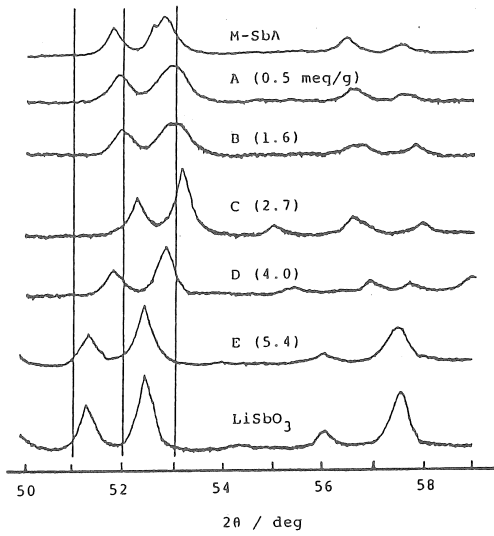


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of M-SbA for different uptakes of Li^+ .

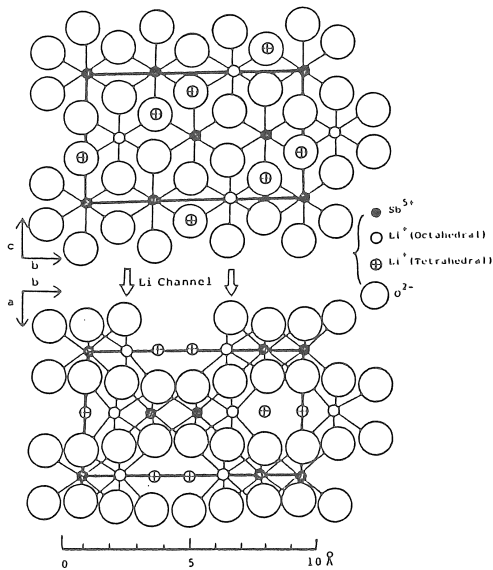


Fig. 9. a-Axis (b-c plane, top) and c-axis (a-b plane, bottom) projections of LiSbO_3 . Open arrows indicate the direction of lithium channels.

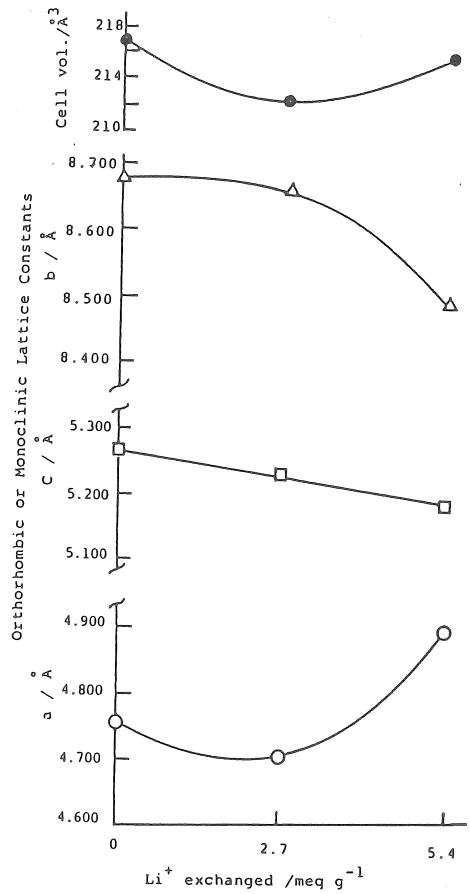


Fig. 8. Change in lattice parameters and unit cell volume in Li^+ -exchanged M-SbA.

SELECTIVE ADSORPTION OF TRACE COMPONENTS IN SEAWATER WITH SYNTHETIC INORGANIC ION EXCHANGERS

Mitsuo ABE, Masamichi TSUJI, Yasushi KANZAKI
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tokyo Institute of Technology

Summary

The pH titration curves of monoclinic antimonite acid (M-SbA) showed apparently monobasic acid for the systems of alkali metal ions/H⁺. The uptake order of the metal ions was K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺ < Na⁺ < Li⁺ throughout the pH range studied. The low uptakes of K⁺, Rb⁺, Na⁺, and Cs⁺ at high pH might be due to steric or ion sieve effects for large unhydrated cations on M-SbA. Thermodynamic data were derived for Li⁺/H⁺ exchange on M-SbA from pH titration curve.

M-SbA shows high ion-exchange capacity and selectivity for lithium ions. NMR and X-ray studies were carried out for lithium-exchanged M-SbA with different lithium ion uptakes. The results indicated that the lithium positions exchanged were located at regular octahedral to those having 3-fold symmetry with increasing lithium uptake. Two possible positions for the 3-fold symmetry are thought of: one is the tetrahedral hole of oxygen and the other is a distorted octahedral hole. The structural invariance of M-SbA during the ion-exchange process and the small size of the ion-exchange position were found to account for the high selectivity of the lithium ions.