

9114 海水を対象とした新規リチウム吸着剤の開発とその吸着機構に関する研究

瀧田 祐作(大分大学)

【目的】次代のリチウム供給源として海水が注目されている。本研究では優れたイオン導電体であるリン酸金属塩 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に、種々の金属を固溶置換してリチウムイオン交換特性を調べ、高濃度の Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} が共存する海水からリチウムイオンを選択的に回収できるようなリチウム回収剤の開発を目指す。

【研究方法】**試料調製** リン酸金属塩 $\text{Li}_{1+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [M' :Fe,Cr,Al,Y] (L-MZP)は、市販の LiCO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および各種の金属酸化物を所定のモル比で混合、蒸発乾固後、空气中で焼成して調製した。これを1M HNO_3 水溶液に浸漬してLiとHとをイオン交換し吸着実験試料(H-MZP)を得た。**イオン交換実験** モデル実験は海水を想定してpH 8.1の緩衝溶液を用い、これにLiClまたはNaClを添加して $[\text{Li}^+]=[\text{Na}^+]=5$ mMに調整した。緩衝溶液 0.1dm^3 に吸着剤 0.15 gを添加し、室温で20時間攪拌した後、残存 Li^+ および Na^+ 濃度を原子吸光法で定量してイオン交換量を算出した。天然水からのリチウム回収は、フィルターでろ過した天然水 2dm^3 に吸着剤 0.15 gを添加して室温で7日間攪拌した。

【研究結果および考察】リン酸ジルコニウムH-MZP [M :Cr,Fe,Al,Y,Ti]を用いて緩衝溶液からの Li^+ 回収実験を行うと、固溶した金属の種類によってイオン交換特性が大きく変化しH-CrZPとH-FeZPで高い Li^+ 選択性が見られた。そこでH-CrZPについて金属の置換量を変化させてLi回収実験を行った(Fig. 1)。全てのサイトがCrまたはZrのLi体($x=0$, 2.0)よりもCrとZrが両方含まれている方が H^+ 化は容易に進行した。またLi,Na共存溶液の場合は $x=0$ で多量のNaが回収されたが、 x の増加とともに Na^+ 回収量は減少しそれを補うようにLi回収量が増加した。このように $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしてZrサイトの一部を各種の金属で置換すると、金属種と置換量によりイオンの選択性を制御できた。

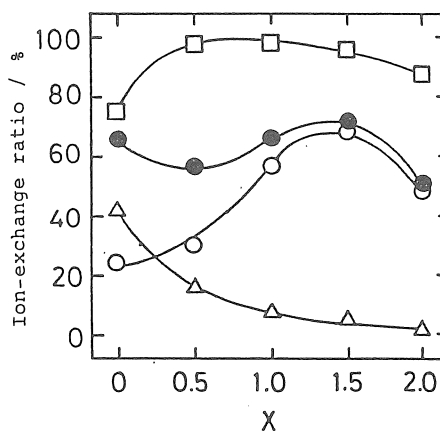


Fig. 1 Relations between ion-exchange ratio and x value for the $\text{A}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [A :H,Li,Na] ($0 \leq x \leq 2$).
 \square : $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$ exchange in 1M HNO_3
 \bullet : $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ in 5mM Li^+ solution
 \circ : $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ in Li^+Na^+ solution
 \triangle : $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ in Li^+Na^+ solution

9114 海水を対象とした新規リチウム吸着剤の開発とその吸着機構に関する研究

瀧田 祐作 (大分大学)

【目的】

リチウムは各種有機化学反応や合金への添加物として用いられ、現在その供給のほとんどをリチアウンモ、リチアキ石などの鉱物資源に依存している。しかしながら、今後は原子炉の制御棒やリチウム蓄電池など需要の増大が予想され、地下資源による供給のみでは原料リチウムの不足は必定である。そこで次代のリチウム供給源として海水が注目されている。海水には約170ppbのリチウムイオンと同時に高濃度の Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} が共存しているため、経済性の点から高いリチウム選択性を有する吸着剤・イオン交換体の利用がリチウムの回収には最適と考えられる。

本研究では優れたイオン導電体であるリン酸金属塩のリチウムイオン交換特性を調べ、調製法や金属添加の効果などの検討を詳細に行ない、新しい高選択性リチウムイオン交換体を開発するとともに、イオン交換速度の測定や、NMR、XRDなどを用いた結晶学的考察を行って選択性発現機構の解明を行うことを目的としている。

【研究方法】

試料調製 リン酸金属塩 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Li}_{1+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [M' :Fe, Cr, Al, Y]（これらをL-MZPと略する）は、市販の LiCO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および各種の金属酸化物を所定のモル比で混合、蒸発乾固後、 1000°C で10時間空气中焼成して調製した。これを1M HNO_3 水溶液に浸漬してLiとHとをイオン交換し、吸着実験試料（H-MZP）を得た。

イオン交換実験 モデル実験は、海水を想定してpH 8.1の緩衝溶液（0.2M NH_4Cl - NH_4OH ）を用い、これにLiClまたはNaClを添加して $[\text{Li}^+]=[\text{Na}^+]=5 \text{ mM}$ に調整した。緩衝溶液0.1 dm^3 に吸着剤0.15 gを添加し、室温で20時間攪拌した後、残存 Li^+ および Na^+ 濃度を原子吸光法で定量して、イオン交換量を算出した。イオン交換後の試料は回収したのち再び酸処理を施してプロトン体とし、繰り返し耐久性を調べた。また海水および地熱水からのリチウム回収は、フィルターでろ過した海水または地熱水2 dm^3 に吸着剤0.15 gを添加して、室温で7日間攪拌した。

【研究結果および考察】

リン酸ジルコニウム H-MZP [M:Cr, Fe, Al, Y, Ti] を用いた、緩衝溶液からのリチウム回収実験の結果をTable 1に示す。種々の金属を固溶するとイオン交換特性が大きく変化した。まず初めの酸処理についてみると、L-ZrZPではLiの76%がHとイオン交換されたが、Zrの一部を他の金属で置換した試料ではすべて、L-ZrZPよりもHへのイオン交換率が向上した。特に3価の金属の場合には、ほぼ100%のLiサイトがHに交換された。次に、5 mMのLiを含む緩衝溶液からのLi回収実験では、置換金属により明らかにイオン交換量に差が見られた。H-TiZPではLiの回収率は高く、はじめのLi体にほぼ回復したが、H-AlZPとH-YZPではHサイトの約30%しか回復しなかった。一方、LiとNaの共存溶液からの回収実験では、H-CrZP (Cr³⁺ 0.76 Å) とH-FeZP (Fe³⁺ 0.69 Å) でリチウムに対する高い選択性が見られた。Cr³⁺, Fe³⁺よりもひと回りおおきなイオンを置換させたH-YZP (Y³⁺ 1.04 Å) はNa選択性を示した。これに対してFe³⁺よりわずかに小さいAl³⁺ (0.68 Å) を置換したH-AlZPは、緩衝溶液中のLiまたはNaとのイオン交換はあまり進行せずに、Hサイトが75%以上残った。これらの結果から、イオン交換特性は置換金属種のイオン半径の大小に相関があると考えられるが、Cr³⁺よりわずかに小さいTi⁴⁺ (0.75 Å) で置換したH-TiZPは、逆にNa選択性を示した。今後はイオン半径の他にも、電気陰性度や各金属イオンの電荷密度との関連について考察が必要であると考えられる。なお、Table 1に示した試料はすべて耐酸性に優れており、処理後の硝酸水溶液を原子吸光法で分析しても試料の溶解は認められなかった。

Table 1 Li⁺ and Na⁺ uptake of Zirconium Phosphate, H-MZP

Sample	Li ⁺ solution		Li ⁺ , Na ⁺ solution			
	H ⁺ -site [%]	Li ⁺ -site, total [uptake]	H ⁺ -site	Li ⁺ -site, total	Na ⁺ -site	H ⁺ -site
H-ZrZP	0.76 [75.8]	0.73 [0.49]	0.27	0.42 [0.18]	0.32	0.26
H-TiZP	0.91 [91.0]	0.94 [0.85]	0.06	0.44 [0.35]	0.48	0.08
H-CrZP	1.48 [98.5]	0.86 [0.84]	0.64	0.46 [0.44]	0.24	0.80
H-FeZP	1.48 [98.9]	1.16 [1.14]	0.34	0.80 [0.78]	0.32	0.38
H-AlZP	1.50 [100]	0.49 [0.49]	1.01	0.10 [0.10]	0.27	1.13
H-YZP	1.46 [97.3]	0.48 [0.44]	1.02	0.11 [0.07]	0.46	0.93

Sample : $\text{HM}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [M:Zr, Ti] and $\text{H}_{2.5}\text{M}'_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ [M':Cr, Fe, Al, Y]
Metal ion site / mol/mol-adsorbent

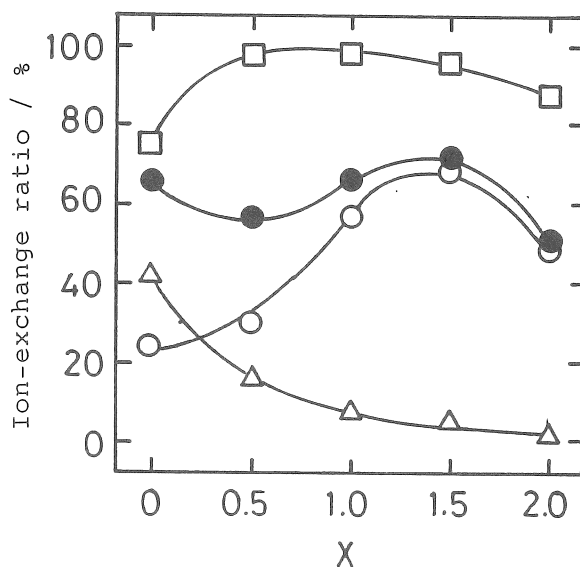


Fig. 1 Relations between ion-exchange ratio and x value for the $A_{1+x}Cr_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ [A:H, Li, Na] ($0 \leq x \leq 2$).

□: Li⁺→H⁺ exchange in 1M HNO₃
 ●: H⁺→Li⁺ in 5mM Li solution
 ○: H⁺→Li⁺ in Li+Na solution
 △: H⁺→Na⁺ in La+Na solution

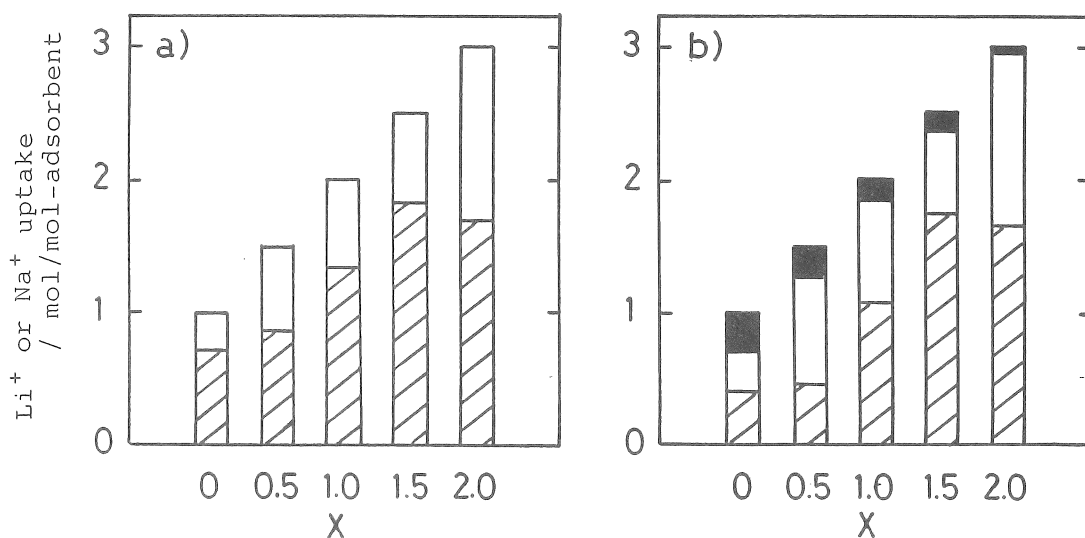


Fig. 2 Relations between alkaline metal uptake and x values for the $H_{1+x}Cr_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ [$0 \leq x \leq 2$]. a) 5 mM Li⁺ solution, b) 5 mM Li⁺ + 5 mM Na⁺ solution.

▨: Li⁺, ■: Na⁺, □: H⁺

ところで3価の金属を添加すると1ユニットあたりのLiサイトが増大するので、H-CrZPとH-FeZPは、H-ZrZPと比較するとより効率のよいLi回収剤であるといえる。そこでさらに回収剤1 molあたりのイオン交換サイトを増加させ、Liに対する選択性を向上させる目的で、H-CrZPおよびH-FeZPの金属置換量を変化させてLi回収実験を行った。Fig. 1にはCrの置換量を変えた時の、 Li^+ から H^+ へのイオン交換率の変化を示した。すべてのサイトがCrまたはZrで構成されているLi体（すなわち $x=0, 2.0$ ）よりも、CrとZrの双方が含まれているLi体の方が硝酸処理によるイオン交換は容易に進行する結果となった。Fig. 2には、緩衝溶液中の残存LiおよびNaから求めた、イオン交換実験後の各イオンのサイトを占めるモル数を示した（mol/mol-adsorbent）Li単独溶液では $x=2.0$ のとき回収率が大きく低下しているが、 $0 \leq x \leq 1.5$ の範囲ではサイトの増大に応じてLi回収量も増加しており、ほぼ一定の割合で回収が行われたといえる。これに対してLiとNaを等量共存させた溶液を用いた場合には、 $x=0$ ではかなりの量のNaが回収されているが、Cr置換量の増加とともにNa回収量は減少し、それを補うようにLi回収量が増加した。これをCr置換によるイオン交換サイトの大きさの変化で考えると次のように説明できる。 Zr^{4+} のイオン半径 0.86 \AA に対して Cr^{3+} では 0.76 \AA であり、 $\text{H}_{1+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中のCr量を増すと、単位胞も縮小する。これにともなって Li^+ よりも大きな Na^+ はプロトンとイオン交換しにくくなったと考えられる。一方Liについてみると、Naの減少とともに回収率が増大し $x=1.5$ のときに最大となった。すなわちCrの置換量が $x=1.5$ で、本回収剤はLiとイオン交換して最も安定な形態となるものと考えられる。さらにCrの割合が大きくなって $x=2$ になると、サイトがより小さくなるために本回収剤はより小さなイオンである H^+ のとき最も安定となるため、LiおよびNaとの交換量は減少したのではないかと考えた。

一方Table 1でH-CrZPよりもLiに対して高い選択性を示したH-FeZPについても、Feの置換量を変化させて検討を試みた。しかしながら、所定量の原料酸化物から $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ は合成できたが $x=1, 1.5, 2.0$ のL-FeZPは硝酸処理により一部溶解したため、Liイオン回収剤としては不適當であった。

以上の結果より、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしてZrサイトの一部を各種の金属で置換するとイオン交換特性が変化すること、また硝酸で処理して得られた $\text{H}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ はLiに対して高い選択性を示し、耐酸性にも優れていることがわかった。また、この試料のXRDパターン（Fig. 3）を 1000°C 焼成後（Fig. 3(a)）、酸処理後（Fig. 3(b)）およびLi回収実験後（Fig. 3(c)）の3種類について比較してみると、Fig. 3(a)とFig. 3(c)はほとんど一致したパターンを与えたという結果からも、本試料の高い耐酸性が確認できた。

次に $\text{H}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ の Li^+ 、 Na^+ 共存緩衝溶液中でのイオン交換の様子をFig. 4に示す。 Na^+ の場合は、緩衝溶液に試料を投入してから約2時間以降はイオン交換は進行しなかったが、 Li^+ では約20時間で平衡に達した。また20時間後の試料1 g当たりの Li^+ 、 Na^+ 回収量から算出した

分配係数（ K_d ）およびNaに対するLiの分離係数（ $\alpha_{\text{Li/Na}}$ ）は次のようになった。

$$K_d(\text{mL/g}) = \frac{\text{amount of metal ions in exchanger}}{\text{amount of metal ions in solution}} \times \frac{\text{mL solution}}{\text{g exchanger}}$$

$$K_d(\text{Li}^+) = 2317, \quad K_d(\text{Na}^+) = 76,$$

$$\alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}} = K_d(\text{Li}^+) / K_d(\text{Na}^+) = 30.3$$

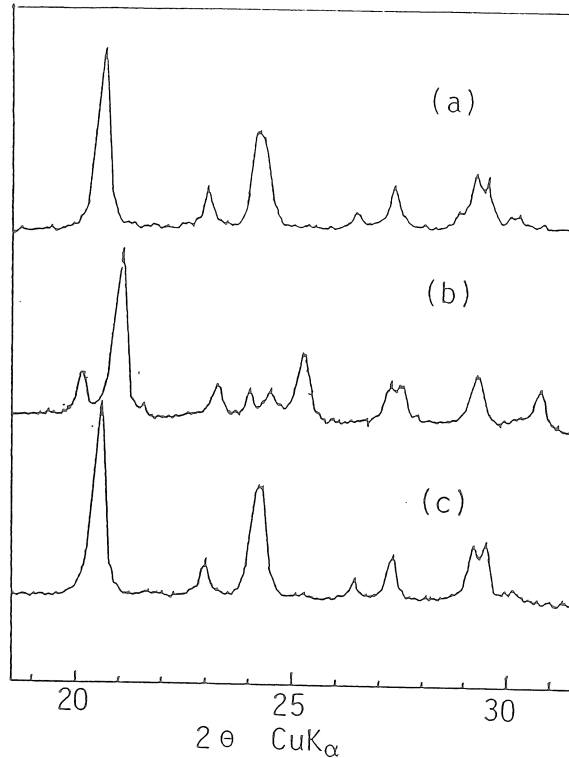


Fig. 3 XRD patterns of a) fresh calcined L-CrZP, b) acid treated a), and c) Li⁺ exchanged b).
sample: $\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

さてLi回収剤 $\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ の海水および地熱水への適用を目的として、次にpH依存性、繰り返し耐久性、およびLi/Na濃度比依存性について検討を行った。まずLiおよびNaの塩化物を添加してそれぞれ5 mMとした各pHの緩衝液を用いてイオン回収実験を行った結果をFig. 5に示す。pHの上昇とともにH⁺とLi⁺またはNa⁺との交換量は増大している。しかしpH 8以上ではアルカリ金属イオンと交換されるH⁺サイトはほぼ一定となった。またLi⁺の回収量はpH 8付近で最も高くなり、Na⁺はpHとともに単調増加したことによりLi⁺の選択性はpH 10で最高となった。これより本回収剤はおよそpH 8の海水からのLi回収には非常に適していることがわかる。しかし酸性を示すものも多い地熱水への利用では、海水の場合に比べて回収量が小さい点が問題である。

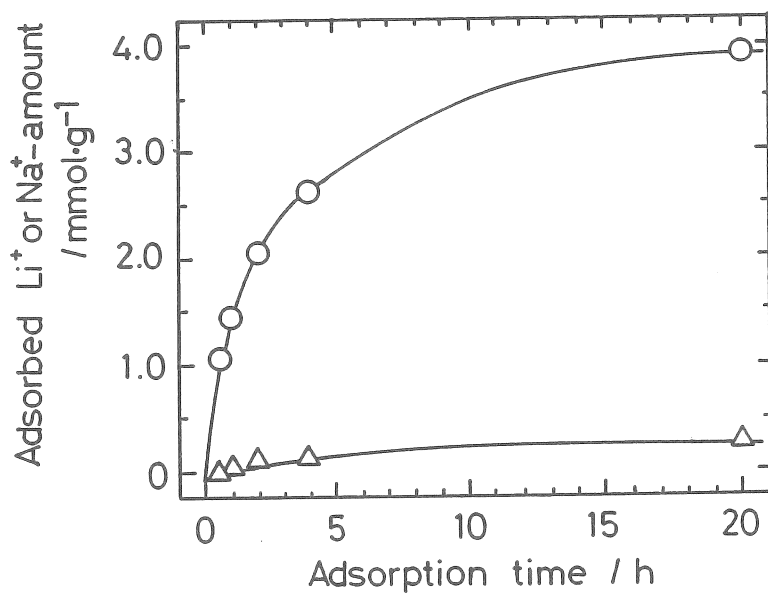


Fig. 4 Time dependence of adsorbed Li⁺ or Na⁺-amount on H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃. Adsorbent 0.15 g, ○: Li⁺, △: Na⁺ in 5 mM LiCl + 5 mM NaCl solution.

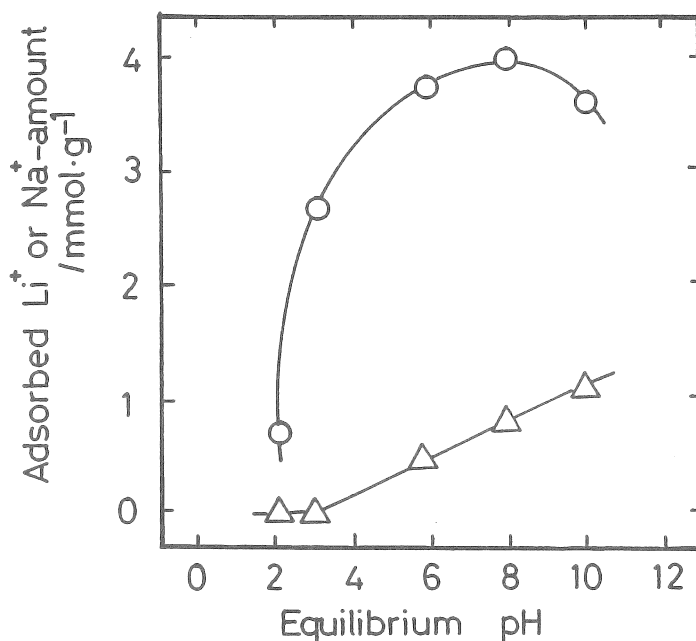


Fig. 5 Effect of pH on the adsorption of Li or Na on H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃. Adsorbent 0.15 g, ○:Li⁺, △:Na⁺ in 5 mM LiCl + 5 mM NaCl solution, shaking time 72 hr.

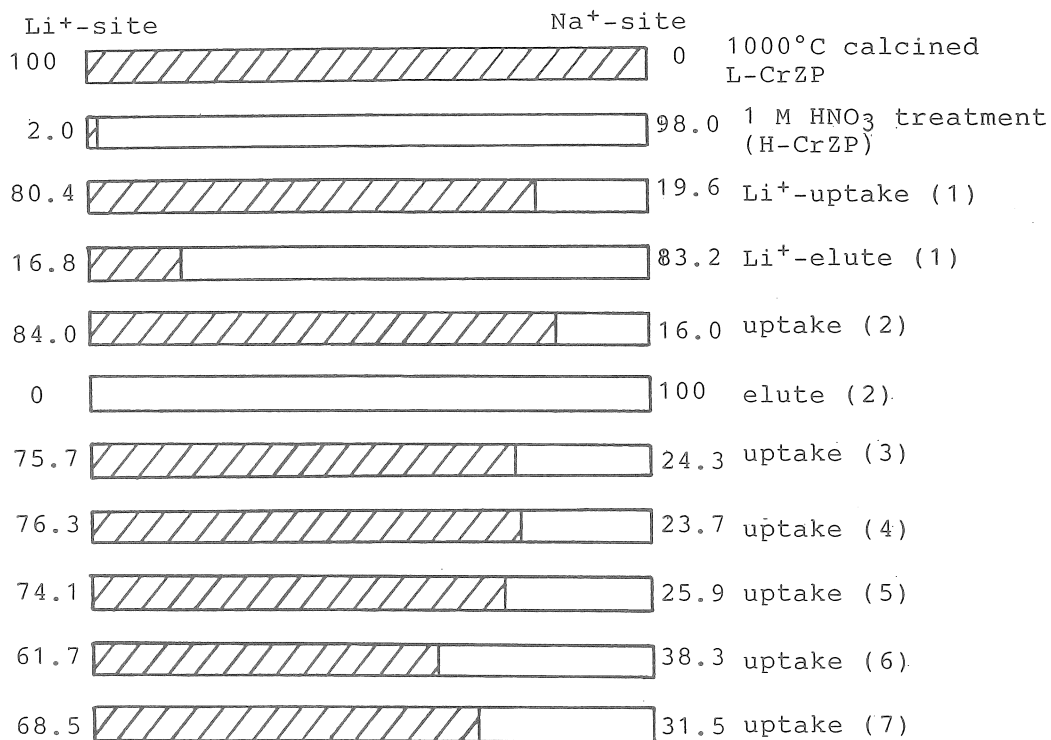


Fig. 6 Li⁺ uptake of H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃ from 5 mM Li⁺ solution.

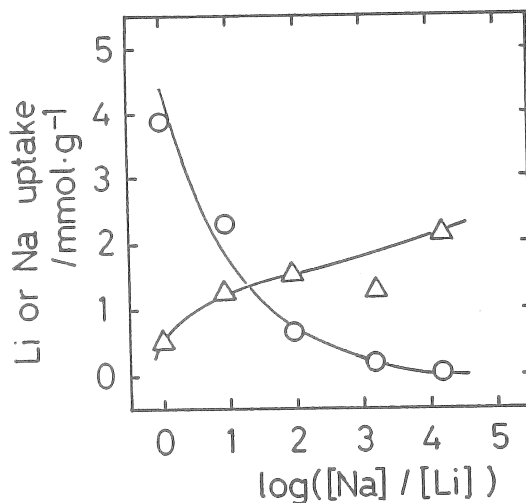


Fig. 7 Relation between Na/Li molar ratio and lithium uptake.
 sample: H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃
 ○: Li, △: Na

次に、本回収剤で繰り返しLi回収実験を行った結果をFig. 6に示す。回収実験は前述の方法で調製した $H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO_4)_3$ を用いて、 Li^+ を5 mM含む緩衝溶液中で24時間攪拌して行った。また2回目以降の脱着は0.2 Mの硝酸で同じく24時間処理したが、2回目以降は脱着が速やかに進行し、すべてのイオン交換サイトが容易に H^+ に交換された。一方、 Li^+ 回収量に着目すると、吸脱着を繰り返すにつれて回収量がわずかながら減少している。実験ごとに溶液中のイオンの分析を行ったが、試料の溶解は認められなかった。回収実験終了ごとに測定した試料のXRDパターンを調べたところ、 Li^+ 回収量に応じて若干のピークシフトおよび相対強度の変化が観察されたが、結晶性の低下は見られなかった。今後、本回収剤の繰り返し耐久性向上をはかる必要があるので、現在表面積の減少と結晶形変化の両面から検討を行っている。

海水には170 ppbのLiと同時に10000 ppm以上の高濃度のNaが存在する。そこで Li^+ と Na^+ の存在比を変化させて、イオン交換特性を調べた。その結果をFig. 7に示す。 Na^+ は海水を想定して10500ppmとし、 Li^+ 濃度を減少させて次第に海水に近づけた。Fig. 7中、右端のプロットが海水中のモル濃度比（ $[Na^+]/[Li^+] = 16900$ ）に相当する。 Li^+ が1/16900に希釈された状態の溶液において、 Li^+ 回収量は Li^+ と Na^+ が等モルの溶液の場合の約1/30となった。このときの分離係数を求めると α_{Li} はおよそ500となる。このことは、この状態の溶液において本回収剤の H^+ が、 Na^+ に対して500倍の選択性で Li^+ とイオン交換をしたことを示す。

最後に、大分県内で最も高濃度の Li^+ を含む山香地方の地熱水、および大分港内海水を用いた Li^+ 回収実験の結果をTable 2に示す。どちらの天然水も水質が弱アルカリ性であったため本回収剤の特徴が生かされて、選択的に Li^+ の回収が行われたといえる。特に大分

Table 2 Li^+ uptake from Yamaga Hot Spring and Oita Sea Water

	Yamaga (pH 7.9)			Oita (pH 7.8)		
	Initial conc. (ppm)	Metal ion uptake ($\mu\text{mol/g}$)	Conc. factor (1/kg)	Initial conc. (ppm)	Metal ion uptake ($\mu\text{mol/g}$)	Conc. factor (1/kg)
Li	45	2088	322	0.13	140	7475
Na	11070	4195	8.7	9360	3606	8.9
K	800	166	8.1	415	40	3.8
Ca	320	291	36.5	102	27	11.0
Mg	306	273	21.7	1212	47	0.9

Sample: $H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO_4)_3$ 0.15 g, shaking at room temperature for 7 days.

港内海水では α_{Na} は840となった。山香地熱水で Ca^{2+} および Mg^{2+} の回収量が大きいが、これは海水と地熱水とで、共存する陰イオンの種類および濃度が違うためであろうと考えている。 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} などに着目して今後実験を行う必要がある。

【今後の課題】

$LiZr_2(PO_4)_3$ は、 PO_4 四面体によって形成された一定の大きさの穴の中にLiが存在する結晶構造のLiイオン導電体である(Fig. 8)。申請者のこれまでの研究で、 $LiZr_2(PO_4)_3$ をもとに合成した種々の回収剤は海水などの希薄な溶液に特に有効で、中でも $H_{2.5}Cr_{1.5}Zr_{0.5}(PO_4)_3$ を用いた大分港内海水からのリチウム回収実験では、上記のような極めて優れた結果が得られた。しかしながらこれまでは天然水からのLiの回収に主眼を置いて研究を進めていたため、置換金属種および金属置換量とイオン選択性発現機構との関係がいま一つ明確にされていない。

そこで以上の研究成果に基づき、本年度は $Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M:Cr,Fe)を用いて、XRD、固体NMRなど種々の機器分析による結晶学的考察のほかに、滴定による酸強度の測定やイオン交換速度の解析を行って、金属を置換した場合の交換サイト種の変化について詳細な検討を行う予定である。できればイオン導電性も測定したいと考えている。さらにこれらの知見をもとに、 $LiZr_2(PO_4)_3$ に2価金属を置換固溶した場合のイオン交換特性についても検討する必要がある。またLi選択性には Cr^{3+} 、 Fe^{3+} が大きく関係があると思われるの

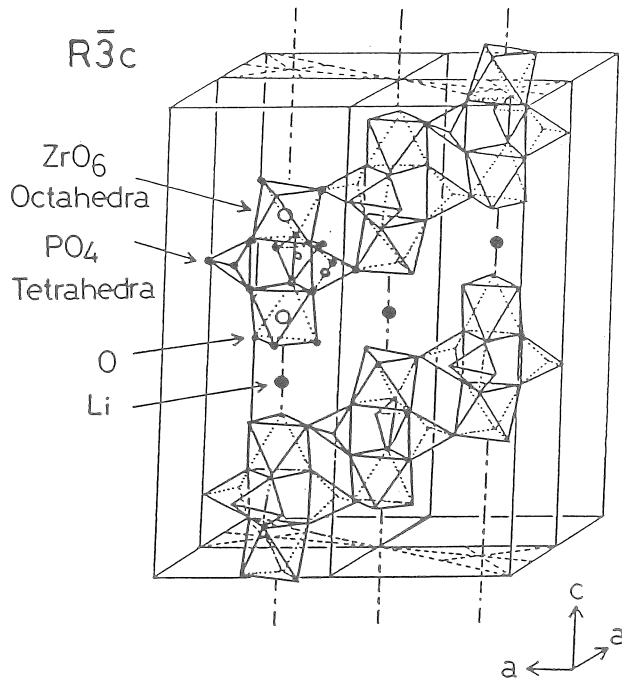


Fig. 8 Structure of $LiZr_2(PO_4)_3$.

で、今後はこれらの金属をベースにして種々の金属を置換したリチウムイオン導電体にも目を向けて、新規な回収剤の設計を行う。一方、天然水からの回収については、これまで共存陽イオンの影響について研究を進めてきたので、今後は陰イオン(Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} など)についても調査するとともに、酸性側でも回収量の大きいイオン交換体を開発する必要があると思われる。

【参考資料】

1. リン酸金属塩を用いた新しいリチウムイオン交換体の開発、日本化学会第60秋季年会講演（水原由加子、八村克俊、石原達己、瀧田祐作、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、1990.10.2~5）。
2. リン酸金属塩を用いた新しいリチウムイオン交換体の開発、化学工学会大分大会講演（水原由加子、八村克俊、石原達己、瀧田祐作、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、1990.11.17~18）。
3. リチウムイオン交換体の開発ーリン酸金属塩を中心としたイオン交換特性と金属置換効果について、日本化学会第61春季年会講演（八村克俊、水原由加子、石原達己、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、瀧田祐作、1991.3.29~4.1）。
4. 新規な高性能リチウムイオン交換体の開発、化学関連合同九州支部大会（八村克俊、水原由加子、石原達己、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、瀧田祐作、1991.7.12）。
5. リチウムに高選択性を示す新しいリン酸金属塩の開発、日本化学会第62秋季年会講演（水原由加子、八村克俊、石原達己、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、瀧田祐作、1991.9.22~25）。
6. リチウム吸着性を有する新しいリン酸ジルコニウム系化合物、日本セラミックス協会100周年記念第4回秋季シンポジウム（水原由加子、八村克俊、石原達己、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、瀧田祐作、1991.10.15~18）。
7. リチウムに高選択性を示す新しいリン酸金属塩の開発(2)ーリン酸クロム系化合物ー、日本化学会第63春季年会講演（八村克俊、水原由加子、石原達己、久保田直治、羽野 忠、堀 文昭、瀧田祐作、1992.3.28~31）。
8. Ion-Exchange Properties of Li Ion Conductor, $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, Y. Mizuhara, K. Hachimura, T. Ishihara, N. Kubota, T. Hano, F. Fori, and Y. Takita, Chemistry Letters, In press.

Ion-Exchange Properties of Zirconium Phosphate and Its Application for Recovery of Lithium from Seawater

Yusaku TAKITA, Tatsumi ISHIHARA, and Yukako MIZUHARA
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Oita University, Oita 870-11

Summary

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ is one of the good Li ion conductor. It has been definitely shown that metal substitution for Zr has a influence on the ion-exchange properties of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (L-MZP) [M:Fe, Cr, Al, Y, $0 \leq x \leq 2$] compounds were prepared by conventional solid state reactions, heating a mixture of Li_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , and other metal oxides in a stoichiometric ratio at 1000°C . The ion-exchange experiments on L-MZP or H-MZP [$\text{H}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$] were carried out by a batch method. A known quantity of L-MZP was suspended in 1 M HNO_3 solution. After the suspension was stirred at room temperature, H-MZP was separated by a membrane filter and dried in air. Thereafter, a 0.15g of H-MZP was immersed in buffer solution, containing 5 mM of Li^+ and/or Na^+ . The concentration of alkaline metals in the filtrate was determined by adsorption spectrophotometry. The amounts of adsorbed metal ions were calculated from initial and final concentrations in buffer solutions.

The lithium ion conducting material, $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, is a solid solution in which replacement of Zr^{4+} by other metal ion species takes place. The species and amount of metal ions, introduced into the $\text{A}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (A:H, Li), strongly affects the ion-exchange properties of the materials. H-CrZP and H-FeZP (A:H and M=Cr or Fe) showed high Li^+ selectivity in buffer solution. In addition, the structures of H-CrZP were extremely stable in acid solution, in the region of $0 \leq x \leq 2$. The material H-CrZP with $x=1.5$ has been applied to recovery of lithium from Yamaga hot spring and Oita sea water. This material showed extremely high Li^+ selectivity in these natural water.