

9215 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

助成研究者: 瀧田 祐作(大分大学 工学部)

共同研究者: 石原 達巳(九州大学)

: 水原由香子(九州大学)

【目的】我々は次代のリチウム供給源として海水に着目し、イオン交換法によるリチウム回収実験を繰り返した結果、これまでに $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のZrサイトをCrで置換して高いリチウム回収量と選択性を有する化合物の開発に成功した。今回はさらに高性能な回収剤の開発を目指すとともに、イオン交換サイトおよびイオン交換機構の解明を目的とする。

【研究方法】試料調製 リン酸金属塩 $\text{Li}_{2-x}\text{M}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [M:Zr, Ti, Fe, Al] (L-MCP)は、原料の金属酸化物を所定のモル比で混合後、空气中で焼成して調製した。これを HNO_3 処理してLiとHとをイオン交換し吸着実験試料(H-MCP)を得た。イオン交換実験 モデル実験は海水を想定して $[\text{Li}^+] = [\text{Na}^+] = 5 \text{ mM}$ に調整したpH 8.1の緩衝溶液を用い、20時間攪拌後の残存 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。天然の海水および地熱水はフィルターでろ過して用い、室温で7日間攪拌して同様に定量した。

【研究結果および考察】リン酸クロムH-MCP[M:Zr, Ti, Al, Fe]を用いて緩衝溶液からの Li^+ 回収実験を行うと、H-ZrCP ($\text{H}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)とH-TiCP ($\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)で高い Li^+ 選択性が見られた。また大分港から採取した海水を用いたLi回収実験においてもこれらの試料はともに高いLi選択性を示し、濃縮係数はそれぞれ7500、6400となった。

一方、イオン交換サイトの検討を行うために $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を酸処理して徐々にプロトン化した試料の ^7Li NMRを測定したところ、本試料には2種類のイオン交換サイトが存在することがわかった(Figure)。それぞれのサイトに位置するリチウムはプロトンとの交換の速さが異なり、酸処理によってサイト(1)のリチウムが先にプロトンとイオン交換され、これがほぼ全部プロトンと交換してからサイト(2)のリチウムがイオン交換されることがわかった。

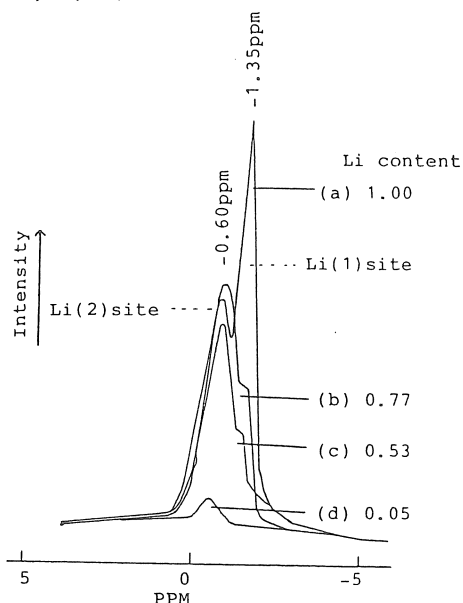


Fig. ^7Li NMR spectrum of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [$0 \leq x \leq 1$] system.

- (a) $(\text{Li})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (b) $(\text{Li}_{0.77}\text{H}_{0.23})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (c) $(\text{Li}_{0.53}\text{H}_{0.47})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (d) $(\text{Li}_{0.05}\text{H}_{0.95})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

9215 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

助成研究者: 瀧田 祐作(大分大学 工学部)

共同研究者: 石原 達巳(九州大学)

: 水原由香子(九州大学)

【目的】

我々は次代のリチウム供給源として海水に着目し、イオン交換法によるリチウム回収実験を繰り返した結果、これまでに $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のZrサイトの一部を各種の金属で固溶置換すると、置換金属種および置換量によってイオン交換特性が変化し、特にCrを用いた場合には高いリチウム選択性を示すことが明らかにした。中でも $\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ は耐酸性に極めて優れ、繰り返しの硝酸処理にも結晶構造が破壊されることなく再現性よくリチウムが回収できることを明らかにした。また、実際の海水を用いた実験においても高い濃縮係数が得られた。

本研究ではさらに優れたLiイオン交換体の開発を目的として、 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしてCrサイトに種々の金属イオンを導入してイオン交換特性を調べた。また結晶構造とイオン交換サイトとの関連性および選択性発現機構の解明を目的として、試料の機器測定(IR、 ^7Li NMR、XRDなど)やpH滴定を行って結晶学的考察を試みた。

【研究方法】

試料調製 リン酸金属塩 $\text{Li}_3\text{M}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [M:Al, Fe, In]、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [M':Ti, Zr] (これらをL-MCPと略する)は、市販の LiCO_3 、 H_3PO_4 、 Cr_2O_3 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-MCP)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0.2 dm^3 に吸着剤0.15 gを添加し、室温で20時間~3日間攪拌した後、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。また海水からのリチウム回収は、フィルターでろ過した海水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】

Table 1 Li^+ and Na^+ uptake of chromium phosphate, H-MCP

| Sample | Li^+ solution ^{b)} | | Li^+ , Na^+ solution ^{c)} | | separation ratio ^{d)} |
|--------|--|--|--|--|--------------------------------|
| | Eluted- Li^+ ^{a)} (equiv mol ⁻¹) [%] | Li uptake (equiv mol ⁻¹) [%] | Li uptake (equiv mol ⁻¹) [%] | Na uptake (equiv mol ⁻¹) [%] | |
| H-CrCP | 2.58 [86.0] | 1.30 [50.9] | 1.24 [48.3] | 0.05 [2.0] | 24.2 |
| H-AlCP | 3.00 [100] | 2.16 [71.9] | 2.05 [68.4] | 0.05 [1.7] | 40.2 |
| H-FeCP | 3.00 [100] | 2.19 [73.1] | 2.15 [71.7] | 0.29 [9.7] | 7.4 |
| H-InCP | 2.77 [92.3] | 2.05 [74.0] | 1.96 [70.9] | 0.09 [3.1] | 22.9 |
| H-TiCP | 2.50 [100] | 2.14 [85.7] | 2.11 [84.3] | 0.17 [6.7] | 12.6 |
| H-ZrCP | 2.41 [96.4] | 1.73 [71.8] | 1.65 [68.3] | 0.13 [5.6] | 12.2 |

sample: 0.15 g, buffer solution 200 ml, room temperature, 3 days.

H-CrCP: $\text{H}_{2.58}\text{Li}_{0.42}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, H-AlCP: $\text{H}_3\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, H-FeCP: $\text{H}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$,

H-InCP: $\text{H}_{2.77}\text{Li}_{0.23}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, H-TiCP: $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$,

H-ZrCP: $\text{H}_{2.41}\text{Li}_{0.09}\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$,

a) Treated with 1 mol dm⁻³ HNO₃ for 2 weeks.

b) Treated with buffer solution containing 1 mmol of Li^+ for 3 days.

c) Treated with buffer solution containing 1 mmol of Li^+ and Na^+ for 3 days.

d) separation ratio = Li uptake [%] / Na uptake [%]

リン酸クロム $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとして、 Cr^{3+} サイトの 25 mol% を各種金属イオンで置換して酸処理して得られた化合物 H-MCP [M: Cr, Fe, Al, In, Ti, Zr] での、緩衝溶液からのリチウム回収実験の結果を Table 1 に示す。Li 単独溶液からの Li 回収率は、Al, Fe, Ti, Zr 置換体のすべてで無置換体 H-CrCP よりも高い値を示した。また Na と Li の混合溶液からの Li 回収では、今回実験を行ったすべての化合物が Li 選択性を示し、特に Al を固溶した場合には分離比は 40.2 に達した。以上の結果について考察するために、種々の金属を固溶した試料の添加金属イオンの電

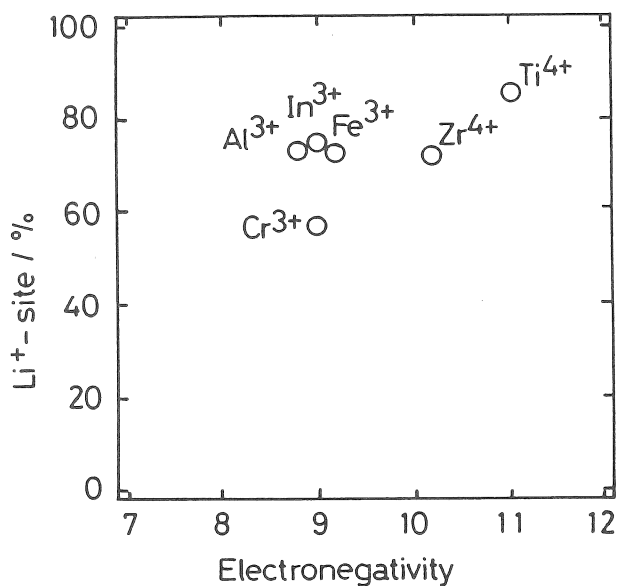


Fig. 1 Relation between electronegativity of guest cation and Li-uptake for the $\text{H}_{3.0}\text{M}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

電気陰性度との相関について考察した。Fig. 1およびFig. 2に示すようにCr, Zrいずれの場合も、電気陰性度が大きくなるにつれてイオン交換サイトを占めるLiの割合が増加する傾向が得られた。 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、2つのZrまたはCr八面体にLiがはさまれた形の結晶構造を有するリチウムイオン導電体である (Fig. 3)。このCrまたはZrをさらに電気陰性度の大きい他の金属で置換すると、酸素の電子が置換金属側に引き寄せられるためにLi-Oのイオン結合性の低下、すなわちリチウムイオンの易動度が向上し、そのためリチウムサイトの割合が増大したのではないかと現在の段階では考察している。しかしながらこのような固-液間のイオン交換反応では固体試料の粒子径の影響も無視できない。そこでLi単独溶液からのLiの回収率と、各試料のXRDの半値幅から Scherrerの式を用いて算出した平均粒子径との関係をプロットしたところ $\text{H}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ に各種金属イオンを固溶置換した試料ではほとんど関連はみられなかったが、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の場合では平均粒子径の増大とともにイオン交換率も低下するという傾向が得られた (Fig. 4)。すなわち、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への金属置換効果については単純に電気陰性度のみで説明することはできないことになる。よって今後はイオン交換実験におけるLiの初期の交換速度を詳細に求める、あるいはこれらの試料のリチウムイオンの易動度を電気化学的に求め、実際のLi回収量との関連性を調べるなどの実

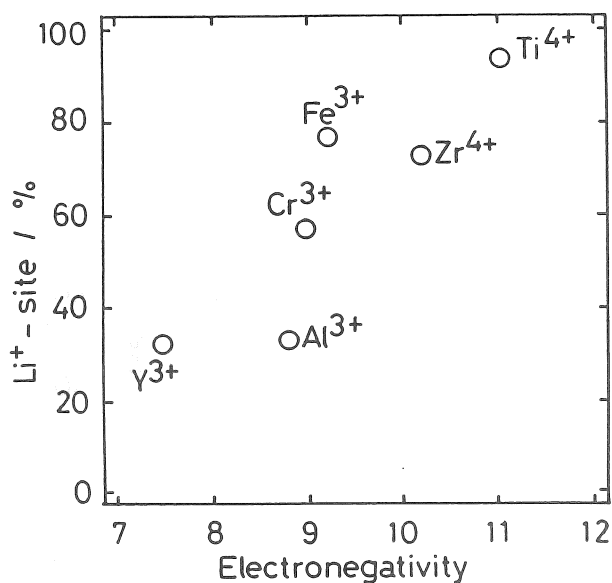


Fig. 2 Relation between electronegativity of guest cation and Li-uptake for the $\text{H}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

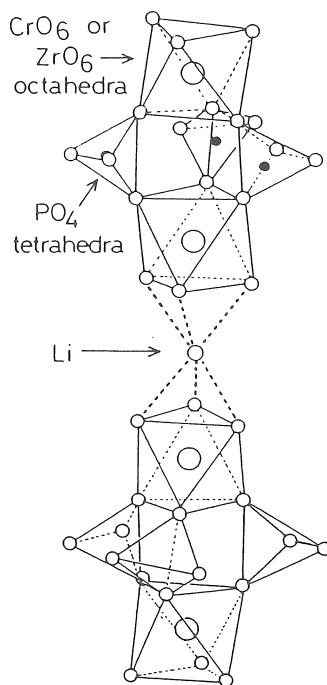


Fig. 3 The principle structure of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

験が必要であると考えている。

ところでTable 1 に示したリチウム回収試料の中で、リチウム回収率、耐酸性、試料単位重量あたりのリチウム回収量などを考慮すると、最もリチウム回収剤に適していたのはチタンを固溶した $H_{2.5}Ti_{0.5}Cr_{1.5}(PO_4)_3$ であった。そこでLiの回収率および選択性が最大となる金属置換量を決定する目的で、H-TiCPの金属置換量を変化させてLi回収実験を行った。Table 2にはTi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。表中 試料1 molあたりのプロトンサイト数をみると、最初の硝酸処理ですべてのリチウムがプロトンとイオン交換されたのは、 $X=0.5$ の $H_{2.5}$ -

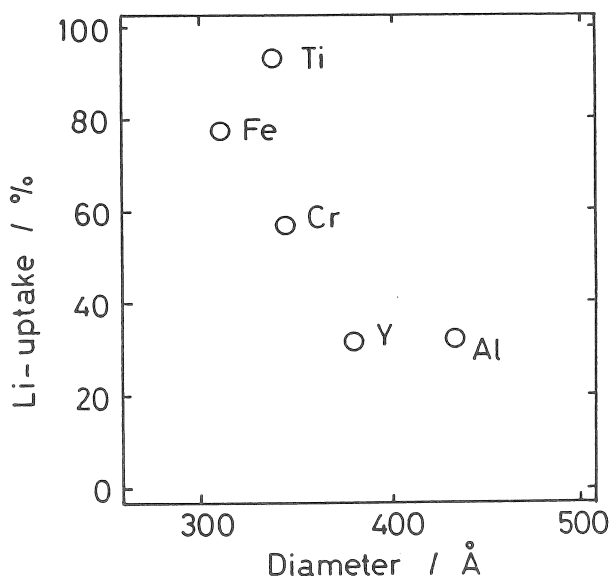


Fig. 4 Relation between crystallite size and Li-uptake for the $H_{1.5}M_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Table 2 The amounts of eluted- Li^+ of L-TiCP and adsorbed- Li^+ or Na^+ on to H-TiCP

| x | Eluted- $Li^{+a)}$ (equiv mol $^{-1}$) [%] | Li $^+$ solution $^{b)}$ | | Li $^+$, Na $^+$ solution $^{c)}$ | |
|-----|---|--|--|--|--|
| | | Li uptake (equiv mol $^{-1}$) [%] | Li uptake (equiv mol $^{-1}$) [%] | Na uptake (equiv mol $^{-1}$) [%] | |
| 0 | 2.58 [86.0] | 1.30 [50.4] | 1.24 | 0.05 | |
| 0.5 | 2.50 [100] | 2.14 [85.7] | 2.11 | 0.17 | |
| 1.0 | 1.84 [92.0] | 1.69 [91.8] | 1.65 | 0.34 | |
| 1.5 | 0.59 [39.3] | 0.47 [79.7] | -0.69 $^{d)}$ | 1.26 | |
| 2.0 | 0.19 [19.0] | 0 [0] | -0.11 $^{d)}$ | 0.11 | |

sample: 0.15 g, buffer solution 200 ml, room temperature, 3 days.

a) Treated with 1 mol dm $^{-3}$ HNO $_3$ for 2 weeks.

b) Treated with buffer solution containing 1 mmol of Li $^+$ for 3 days.

c) Treated with buffer solution containing 1 mmol of Li $^+$ and Na $^+$ for 3 days.

d) Lattice Li $^+$ was eluted.

$\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ のみで、それ以外の試料では完全にリチウムを取り除くことができなかった。またLi単独溶液からのリチウム回収率についてみると、すべてのサイトがCrまたはTiで構成されているH体(すなわち $x=0, 2.0$)は回収率が極めて小さくなった。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(Table 2)についてみると、 $0 \leq x \leq 1$ の範囲ではLi単独溶液中とほぼ同じLi回収量が得られ、3つの試料はすべてLi選択性を示した。しかしながらTi置換量が $x=1.5, 2.0$ と大きくなるとNa選択性が発現するばかりでなく、緩衝溶液中のLi濃度が逆に増大した。これは初めの酸処理でも溶出されなかったLiがNaとイオン交換されたことを示唆している。イオン半径は Ti^{3+} で 0.75 \AA 、 Cr^{3+} では 0.76 \AA であり、置換量の大小によってイオン交換サイトの大きさが大きく変化するとは考えにくく、本試料におけるアルカリイオンの選択性の理由については現在考察を進めている。

以上の結果より、 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしてCr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 $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 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。

さて、Li回収剤 $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$

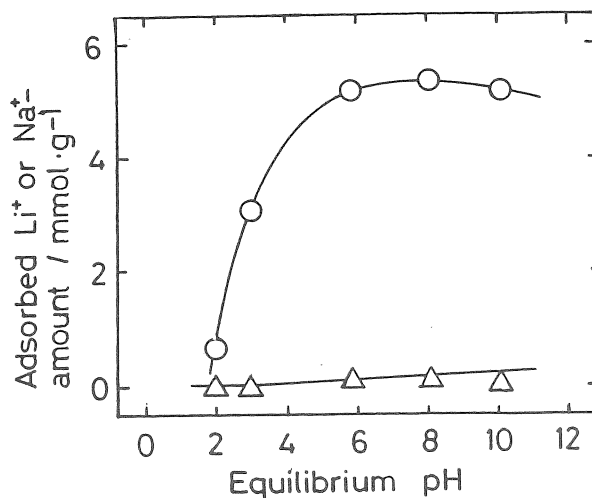


Fig. 5 Effect of pH on the adsorption of Li or Na on $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Adsorbent: 0.15 g, O:Li⁺, Δ:Na⁺ in 5 mM LiCl + 5 mM NaCl solution, shaking time 3 days.

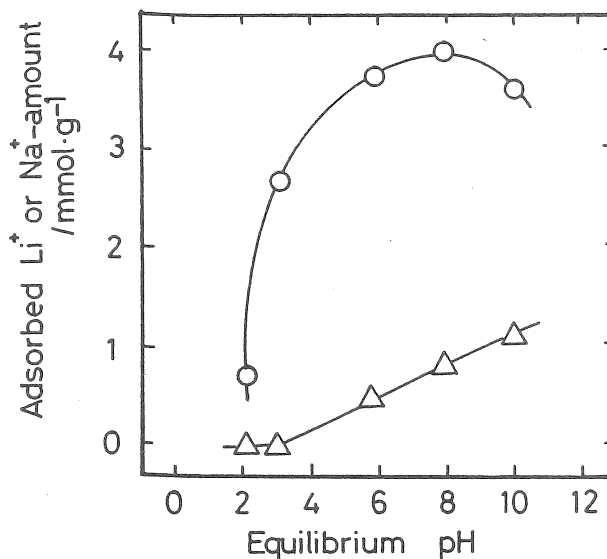


Fig. 6 Effect of pH on the adsorption of Li or Na on $\text{H}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Adsorbent: 0.15 g, O:Li⁺, Δ:Na⁺ in 5 mM LiCl + 5 mM NaCl solution, shaking time 3 days.

(PO_4)₃の海水への適用を目的として、pH依存性および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。前回報告した $\text{H}_{2.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ では (Fig. 6) pHの上昇とともに H^+ と Li^+ との交換量は増大するが、これに伴って Na^+ の交換量も若干増加しているためLiの選択性はpHの上昇とともに低下してしまう。しかしながら今回見出した試料 $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ではpHの上昇とともにLiのみ回収量が増大しNaは高pH領域でもほとんど回収されなかったため高いLi選択性が維持された。よって本回収剤はpH 6以上の広い範囲でLi回収に大変適しているといえる。

一方、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^+ は海水を想定して約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 ($[\text{Na}^+]/[\text{Li}^+] = 16900$) 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1/23となった。このときの分離係数を求めると $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}}$ はおよそ11000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11000倍の選択性で Li^+ とイオン交換をしたことを示す。なお分離係数は次の式を用いて算出した。

$$\text{分配係数 } K_d(\text{mL/g}) = \frac{\text{金属イオンの試料中の平衡回収量}(\text{mg/g})}{\text{金属イオンの溶液中の平衡残存量}(\text{mg/ml})}$$

$$\text{分離係数 } \alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}} = K_d(\text{Li}^+) / K_d(\text{Na}^+)$$

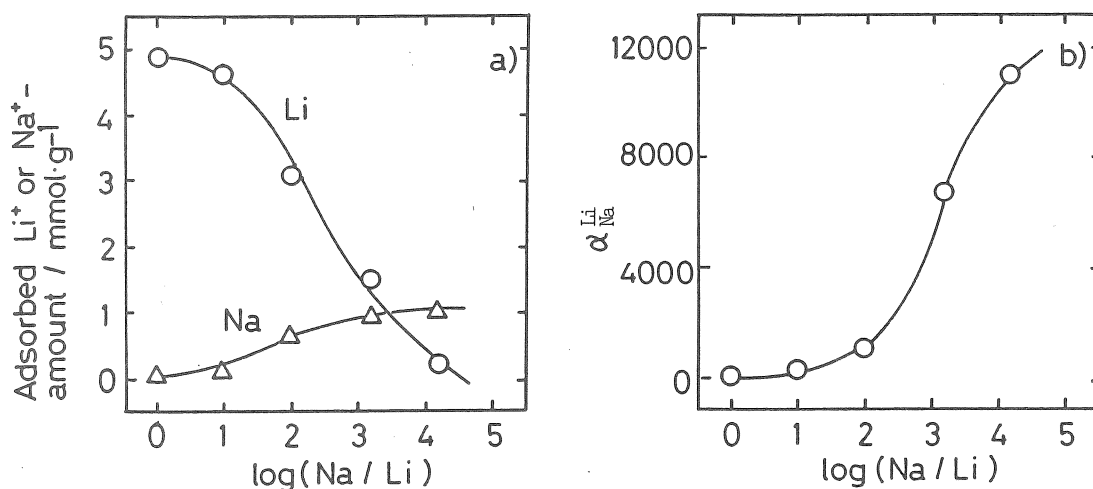


Fig. 7 Relation between Na/Li molar ratio and Li-uptake (a) and separation factor (b).

$$\text{Sample: } \text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3, \quad \alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}} = K_d(\text{Li}) / K_d(\text{Na})$$

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

Table 3 Li-uptake from Oita sea water (pH 7.8)

| Metal ion | Initial concentration (ppm) | Metal ion uptake ($\mu\text{mol/g}$) | Concentration factor ^{a)} (l/kg) |
|-----------|-----------------------------|--|---|
| Li | 0.11 | 102 | 6400 |
| Na | 9060 | 1646 | 4.2 |
| K | 330 | 52 | 6.2 |
| Ca | 280 | 6 | 0.9 |
| Mg | 1250 | 25 | 0.5 |

Sample: $\text{H}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 0.15 g, shaking at room temperature for 7 days.

a) Concentration factor

$$C_f(\text{l/kg}) = \frac{\text{amount of metal ions in exchanger (g/kg)}}{\text{concentration of metal ions in sea water (g/l)}}$$

最後に、大分港内海水を用いた Li^+ 回収実験の結果を Table 3 に示す。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。特に大分港内海水では Li の濃縮係数は 6400、 α_{Na} は 1500 となった。この値は、これまでに我々が見出したリチウムイオン回収剤の中で最高の値である。また、その他の金属種に対しても高い分離係数が得られた。

さて本研究の目的は、高性能な無機リチウム回収剤を開発するとともに、最終的にはリチウムイオン交換体のイオン交換機構を明らかにすることである。そこでリチウムのイオン交換サイトについて考察するためにリン酸ジルコニウムの ^7Li NMR を測定した。試料としては $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を使い、これを硝酸水溶液中で徐々にプロトン

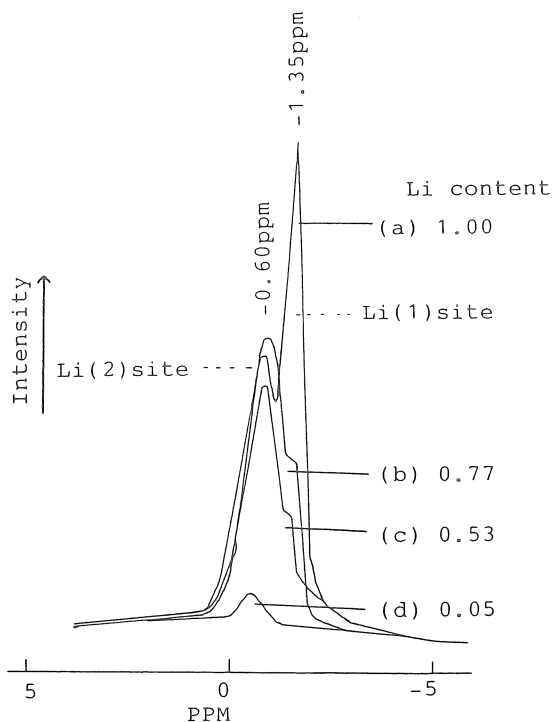


Fig. 8 ^7Li NMR spectrum of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [$0 \leq x \leq 1$] system.

- (a) $(\text{Li})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
 - (b) $(\text{Li}_{0.77}\text{H}_{0.23})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
 - (c) $(\text{Li}_{0.53}\text{H}_{0.47})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
 - (d) $(\text{Li}_{0.05}\text{H}_{0.95})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d)

化してイオン交換率の異なる数種類の試料を作製し、リチウムがプロトンとイオン交換されるようすをスペクトルの変化としてとらえた。またほぼ完全にプロトン化した試料を徐々にリチウム化して、同様にスペクトルの観察を行った。測定条件としては、基準物質に 1.0M LiCl水溶液を用い、観測周波数97 MHz、測定温度293 K、パルス幅68 μ sec、積算回数1024回とした。

そのスペクトルをFig. 8およびFig. 9に示す。Fig. 8(a)に示されるように、今回測定したリン酸ジルコニウム $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ には環境の異なる2種類のリチウムが存在することがわかった。これらをそれぞれ、サイト(1) :-1.35 ppm、サイト(2) :-0.60 ppmとすると、それぞれのサイトに位置するリチウムはプロトンとの交換の難易度が異なることがわかった。すなわち、硝酸水溶液を用いてイオン交換を行うと、 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$ のイオン交換が進行する (Fig. 8(a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d)) につれて、最初にサイト(1)のスペクトル強度が速やかに低下し、サイト(1)がほぼ消失した後 サイト(2)がイオン交換された。リチウム回収の場合は、実験が進行すると (Fig. 9(d) \rightarrow (e) \rightarrow (f)) 溶液中のリチウムはサイト(2)に優先的に入っているように見受けられ、最

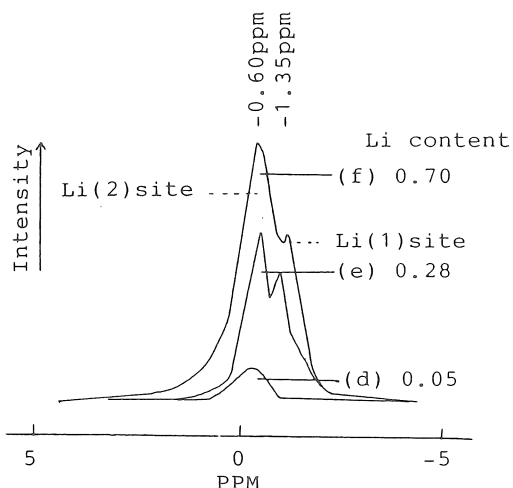


Fig. 9 ^7Li NMR spectrum of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [$0 \leq x \leq 1$] system.

- (d) $(\text{Li}_{0.05}\text{H}_{0.95})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (e) $(\text{Li}_{0.28}\text{H}_{0.72})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (f) $(\text{Li}_{0.70}\text{H}_{0.30})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- (d) \rightarrow (e) \rightarrow (f)

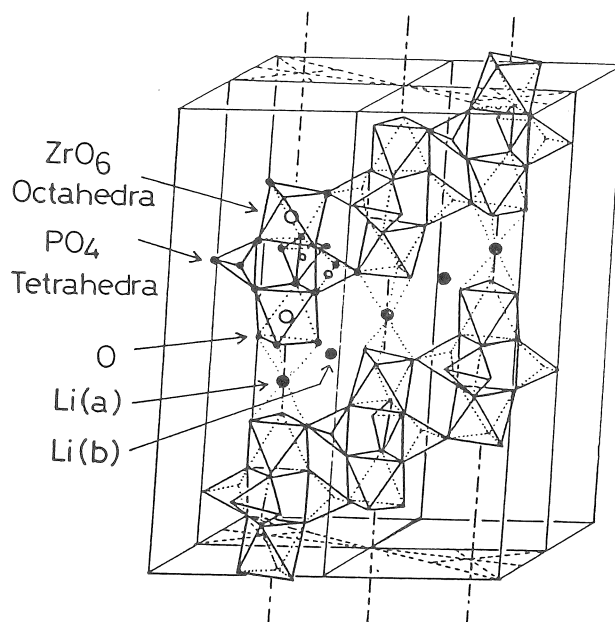


Fig. 10 The principle structure of the NASICON framework including the two interstitial Li sites.

最終的にサイト(2)は初めの酸処理前のスペクトルFig. 8(a)とほぼ同じ高さに回復するがサイト(1)は初めの30%程度までしか回復しなかった。

さて本回収剤 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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イオン導電体であり、結晶学的に異なる2つのLiサイト((a)サイトおよび(b)サイトとする)が存在する。(Fig. 10) 今回 ^7Li NMR測定によって得られた2本のスペクトルが(a)、(b)それぞれのサイトを示している可能性は高い。これに対して、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は合成条件や添加金属種によって結晶構造が変化する(NASICON型あるいは β -硫酸鉄(III)型構造)ことがすでに知られている。そこで今回 1000°C で合成した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ はNASICON型構造と β -硫酸鉄(III)型構造の混合物である可能性もあり、その2種類の結晶構造のLiサイトがNMRスペクトル上に現れたとも考えられる。いずれの場合においてもFig. 8およびFig. 9からわかるように、シフト値 -0.60 ppmに現れるサイト(2)がリチウムの回収における主要なサイトであり、このサイトの割合を増大させることによりリチウム回収効率が向上するであろうと推定できる。現在、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を中心に各種リン酸金属塩の調製法を変化させ、サイト(1)と(2)の割合を制御する方法を検討中である。また結晶構造とリチウムイオン交換挙動との関連についても検討している。

【今後の課題】

以上述べたように、TiまたはZrを一部置換した $\text{H}_{3-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [$\text{M}':\text{Ti}, \text{Zr}$] はリチウムに対して高い選択性を示し、大分港内海水からのリチウム回収実験でも極めて優れた結果が得られた。また固体NMR測定により、イオン交換に関与する固体中のリチウムの挙動を明確にするための手がかりを得た。

現在、各種調製法をかえて合成した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて、さらに詳細なXRDおよび固体NMRの測定を行っている。またZrの一部を他の金属で固溶置換した系についても同様にNMR測定を行う必要があると考えている。これらの機器測定のほかには、 $\text{H}_{3-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [$\text{M}':\text{Ti}, \text{Zr}$] を用いて LiOH-LiCl 滴定を行い、プロトンサイトの酸強度の測定や、あるいはイオンクロマトグラフィーを用いて、イオン交換開始直後の交換速度の解析を試みている。また $\text{H}_{3-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [$\text{M}':\text{Ti}, \text{Zr}$] のIR測定や固体 $^1\text{H-NMR}$ 測定によるプロトンサイトの解析などを計画している。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、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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。

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. 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. Hori, and Y. Takita, Chemistry Letters, 1992 1271 (1992).
2. リチウムに高選択性を示す新しいリン酸クロム系イオン交換体の開発、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会講演(八村克俊、水原由加子、石原達己、久保田直治、滝田祐作、1992.10.13~14)。
3. リチウムイオン導電体を用いた新規リチウムイオン交換体の開発、第8回日本イオン交換研究発表会講演(水原由加子、八村克俊、石原達己、久保田直治、羽野 忠、滝田祐作、1992.10.15~16)。
4. リン酸金属塩による海水からのリチウム回収(1)、日本海水学会第44年会講演予定(水原由加子、八村克俊、石原達己、滝田祐作、武藤行弘、1993.6.9~11)。

Ion-Exchange Properties of Metal Phosphates 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

Sea water is a good source of lithium, which is a most important material to resolve many energy problems in the near future. We reported in the last period, that the lithium selectivity was greatly enhanced by a partial replacement of the Zr^{4+} site with Cr^{3+} or Fe^{3+} ion for the ion-exchange properties of $HZr_2(PO_4)_3$.

In this study, various metal ions Zr^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} and In^{3+} were substituted for $H_3Cr_2(PO_4)_3$. $Li_{3-x}M_xCr_{2-x}(PO_4)_3$ (L-MCP) [$M:Zr, Ti, Fe, Al$ and $In, 0 \leq x \leq 2$] compounds were prepared by conventional solid state reactions, heating a mixture of $LiCO_3$, Cr_2O_3 , H_3PO_4 , and other metal oxides in a stoichiometric ratio at $1000^\circ C$. The ion-exchange experiments on L-MCP or H-MCP [$H_{3-x}M_xCr_{2-x}(PO_4)_3$] were carried out by a batch method. Subsequently, it was revealed that $H_{2.5}Ti_{0.5}Cr_{1.5}(PO_4)_3$ showed high lithium selectivity in buffer solution. This material has been applied to recover lithium from Oita sea water with high concentration factor, 6400 l/kg.

We measured 7Li NMR for various compositions of $H_xLi_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$ [$0 \leq x \leq 1$] at room temperature to explain the Li^+ behavior in the solid materials. When $x=0$, the compound $LiZr_2(PO_4)_3$ had two kinds of Li-sites, as confirmed by NMR. One is -1.35 ppm [site(1)], another is -0.60 ppm [site(2)]. According to the progression of $Li^+ \rightarrow H^+$ ion exchange in HNO_3 solution, site(1)- Li^+ decreased faster than site(2)- Li^+ , and site(2)- Li^+ did not show signs of weakening until site(1)- Li^+ had vanished on the NMR spectrum. On the other hand, when $H^+ \rightarrow Li^+$ ion exchange in buffer solution containing 5 mM Li^+ , only site(2)- H^+ was replaced with Li^+ rapidly.