

9416 ゼルーゲル法によるリン酸金属塩の高表面積化と海水からのリチウム回収

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(大分大学 工学部)

水原由加子(大分大学 工学部)

【緒言】

我々は海水からのリチウム回収を目的として、各種リン酸金属塩のイオン交換特性を調べ、これまでに $\text{H}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ および $\text{H}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ が高いリチウム選択性を示すことを明らかにしている。本研究では $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしたリチウム回収剤のイオン交換速度をさらに増大させるべく、高分子量の有機化合物をマクロポアの鋳型に用いて合成した多孔体試料のイオン交換時の挙動について調べた。またゼルーゲル法を用いてのリン酸金属塩の薄膜化、厚膜化およびリチウムの回収実験を行った。

【実験方法】

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体は、所定のモル比の Li_2CO_3 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および H_3PO_4 を蒸発乾固法で混合、焼成して前駆体粉末を得た後、これにメチルセルロースを10 wt%添加して小判状に成形して、再度所定の温度で焼成して合成した。

ゼルーゲル法による $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成は、各種のアルコキシドおよび五酸化リンをアルコールに加え、窒素雰囲気中で所定時間還流させたのち、水を加えて透明ゲルを得た。このゲルは空気中で十分に乾燥した後空気中で焼成して $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得た。

イオン交換操作は合成したイオン交換体を 3 mol dm^{-3} の硝酸水溶液中で振とうしてプロトン体とした。リチウム回収実験は所定の濃度のリチウムを含む緩衝溶液を用いて行った。

【結果および考察】

1. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体の作製と評価

前駆体粉末の焼成温度および小判型成形後の最終焼成温度の異なる種々の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体を、硝酸水溶液で処理してプロトン体へイオン交換したところ、最高経験焼成温度が1000°Cの試料とそれ以上の試料とで、イオン交換特性に違いが認められた。これは結晶形の違いによるリチウムサイトの性質の差に依存すると推定された。また多孔体の圧縮強さとイオン交換における形状保持率は、前駆体粉末の焼成温度800°C、1000°Cのいずれの場合も、最終焼成温度の上昇とともに圧縮強さ、形状保持率は増大した。また前駆体粉末焼成温度は、800°Cの方が1000°Cよりも高い形状保持率が得られた。

2. ゼルーゲル法による $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 合成

各種のアルコキシドと五酸化リンを原料に用いて、ゼルーゲル法による $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成法を種々検討した結果、Li-Zr-P-O の透明なゲルを得るための最適条件を見いだした。さらにゲルを空気中で焼成して $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得た。 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ とNASICON 型の2つの結晶形が存在するが、リチウム回収に適するNASICON 型の化合物がゼルーゲル法を用いることにより蒸発乾固法よりも

300°C以上も低い焼成温度で得られた。またゼルーゲル法で調製した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末をグリセリンに分散してアルミナ板上にディップコートしたのちに焼成したところ、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 厚膜が結晶性よく生成した。この試料のプロトン体を用いてリチウム回収実験を行ったところ、粉末の場合とほぼ同じ回収率が得られた。試料に膜の形状を付与したことで、イオン交換操作はたいへん簡便になった。

9416 ゼルーゲル法によるリン酸金属塩の高表面積化と海水からのリチウム回収

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 (大分大学 工学部)

水原由加子 (大分大学 工学部)

【緒言】

我々は海水からのリチウム回収を目的として、各種リン酸金属塩のイオン交換特性を調べ、これまでに $\text{H}_2.5\text{Zr}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ および $\text{H}_2.5\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ が高いリチウム選択性を示すことを明らかにしている。またこれらの試料は実海水での回収実験でも良好な結果を示した。

(表1) しかしながら、本試料は市販の金属酸化物や硝酸塩を蒸発乾固法で混合し高温で焼成しているため、生成物の比表面積は数 m^2/g と比較的小さい。これは固相反応で試料を調製する場合には避けられない問題である。

表1 山香地熱水および大分港内海水からのリチウム回収実験

	山香地熱水(pH 7.9)			大分港内海水(pH 7.8)		
	初期濃度 (ppm)	回収量 ($\mu\text{mol/g}$)	濃縮係数 (l/kg)	初期濃度 (ppm)	回収量 ($\mu\text{mol/g}$)	濃縮係数 (l/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

(実験条件) 回収剤： $\text{H}_2.5\text{Cr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ 0.15 g, 室温7日間
 攪拌, 海水および地熱水(2)は最小保留粒子径 0.5 μm のフィルタ
 ーでろ過してから使用。

一般に、試料の表面積を増大し、イオン交換速度を向上させるには、原料混合物をより低温で処理することが必須である。そこで我々はゼルーゲル法に注目した。ゼルーゲル法とは、ゾルすなわち均一溶液の中で、金属無機塩あるいは金属アルコキシドの加水分解を行い、次いで原子同士の結合を行わせ、重合の進行とともに溶液をゲル化させて化合物を合成する手

法である。一般的な複合酸化物の調製では、ゾルーゲル法を用いると通常の固相反応よりも数百度も低い焼成温度で目的化合物が得られ、最終生成物の比表面積は増大する。また溶液中で異種金属を混合するので組成の均一性も高い。我々はこれまでに見いだしている

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとしたリチウム回収剤のイオン交換速度をさらに増大させるべく、ゾルーゲル法を用いて試料の低温合成を行い、材料の高表面積化を目指した。

一方、ゾルーゲル法は薄膜合成にも適した原料調製法で、これまでにゾルーゲル法による金属酸化物薄膜の合成は国内外で SiO_2 を中心に数多く報告されている。またリン酸金属塩についても、その粉体合成およびゾルーゲル法で調製した粉体を用いた厚膜の作製に関する報告もいくつか見受けられる。しかしながらリン酸金属塩の多孔性バルクや薄膜を作製した例は見あたらない。我々が見いだしたリン酸ジルコニウム系のリチウム回収剤においても、これらの試料を多孔質バルクや膜状にすれば、イオン交換操作の効率性は粉体の場合に比べて大きく向上すると期待される。

本研究では、原料粉末に高分子量の有機化合物を鋳型として混合、成形したのちに、空气中で焼成してマクロポアを与えた多孔体試料の、イオン交換時の挙動について調べた。また、スラリー状の試料をスポンジに含浸させて、その後スポンジを空气中で焼成除去するという手法を用いて、セラミックフォームの作製を試みた。さらにゾルーゲル法を用いてリン酸金属塩の薄膜化、厚膜化を行い、これらの方法で作製された材料を用いて、リチウムの回収実験を行ったので以下に報告する。

【実験方法】

1. 試料調製

1-1 蒸発乾固法による $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉体および多孔体の合成

原料に市販の Li_2CO_3 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および H_3PO_4 (85%) を用いて、水にこれらを所定のモル比で添加、加熱および攪拌して前駆体粉末を得た。続いて 800°C または 1000°C で空气中で焼成して $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得た。多孔体を作製する場合には、この $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末にメチルセルロースを10 wt%添加して混合摩砕し約1gずつを小判状に成形した後 1000°C 、 1100°C または 1200°C で焼成した。

1-2 ゾルーゲル法による $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成

各種のアルコキシド (ジルコニウムエトキシドおよびリチウムエトキシドまたはナトリウムエトキシド) および五酸化リンをアルコールに加え、窒素雰囲気中で所定時間還流させて均一な溶液とした。次にこの溶液に水を加えて静置して透明なゲルを得た。このゲルは空气中で十分に乾燥した後粉砕し、さらに空气中で所定の温度で焼成して $\text{Li-Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得た。

2. イオン交換操作

合成した小判状の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ および粉末の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硝酸水溶液に浸漬し, 80 rpm で振とうしてプロトン体へとイオン交換した. リチウム回収実験は, LiCl でリチウム濃度を 5 mM に調製した pH 8.1 の緩衝溶液 (0.2 M $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$) に試料を浸漬し, 所定時間振とうした. リチウムのイオン交換量は, 溶液中に存在するリチウム濃度を原子吸光法で定量し, イオン交換前後の濃度差より算出した.

【結果および考察】

1. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体の作製と評価

蒸発乾固法による前駆体粉末合成時の焼成温度および小判型成形後の最終焼成温度の異なる種々の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体のリチウムからプロトンへのイオン交換量の経時変化を図1に示す. 焼成温度が低いほど試料の焼結は進行しにくいので, 表面積は大きくなり, イオン交換速度は大きくなると予想された. しかしながら図にも示されるようにイオン交換開始後1時間までは, どの試料においてもリチウム溶出量に大きな差は認められず, むしろ予想とは逆に, 時間の経過にともない最終焼成温度 1000°C の試料が他の4試料よりも早い時期に溶出量の増加が抑えられる結果となった.

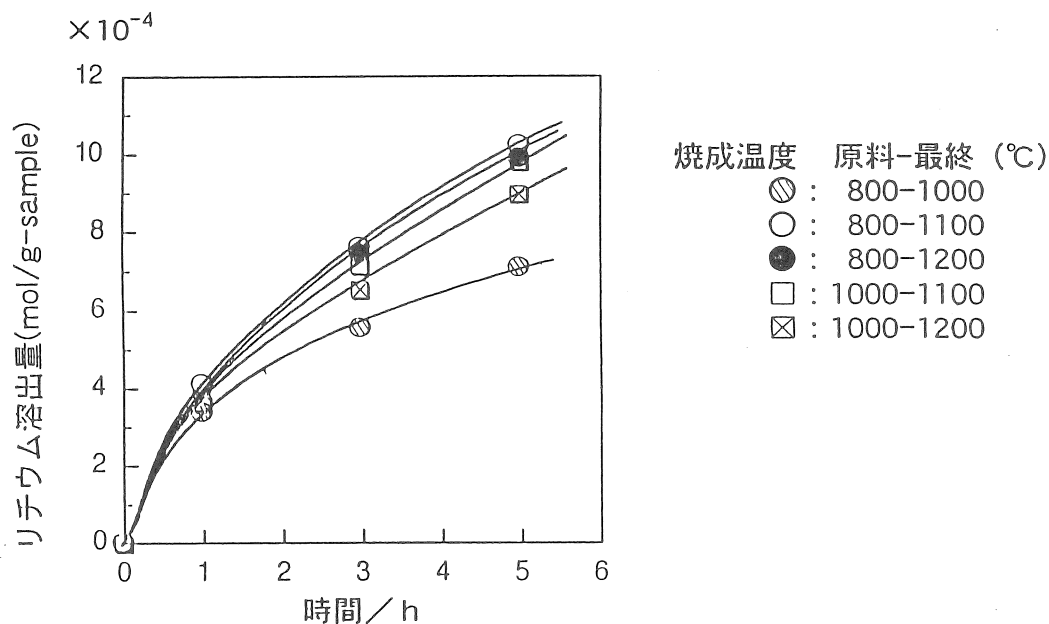


図1 多孔体のリチウム溶出量の経時変化

そこで、多孔体のリチウムからプロトンへのイオン交換速度を決定している要因を明らかにするために、それぞれの多孔体の窒素吸着による BET比表面積および平均粒子径を算出し、比較検討した。図2に各多孔体の表面積と5時間後のリチウム溶出量との関係を示す。通常同じ組成の物質ならば、比表面積の増大にともなってイオン交換速度の増大が予想される。しかしながら前駆体粉末を 800°C、小判型成形後を1000°Cで焼成した試料(A)は、焼成温度が低い分表面積は他の試料よりも大きいにもかかわらず、リチウムのプロトンへのイオン交換量は最も小さい値となった。特に前駆体粉末焼成温度は同じ800°Cで、小判型成形後焼成1200°Cの試料の表面積は、(A)試料の約1/8であるにもかかわらず、溶出量は大きいという結果からも、リチウムからプロトンへのイオン交換速度は、比表面積以外に何かもっと大きな要因を有していることが推定される。図3には多孔体のXRDパターンの半値幅から算出した平均粒子径とリチウム溶出量との関係を示す。焼成温度によって平均粒子径は120~150 Åの範囲で変化した。比較的粒子径の大きな試料(A)の溶出量が若干小さいという結果が得られたのみであった。

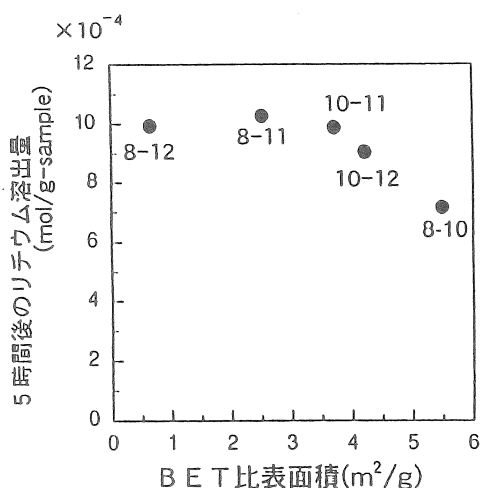


図2 多孔体の5時間後のリチウム溶出量とBET比表面積

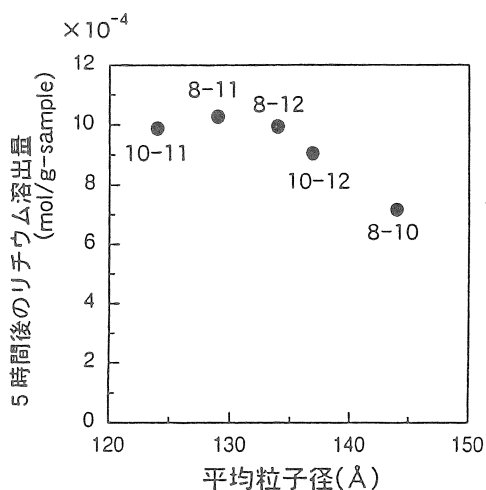


図3 多孔体の5時間後のリチウム溶出量と平均粒子径

原料—最終焼成温度 (°C)

- 8-10: 800-1000
- 8-11: 800-1100
- 8-12: 800-1200
- 10-11: 1000-1100
- 10-12: 1000-1200

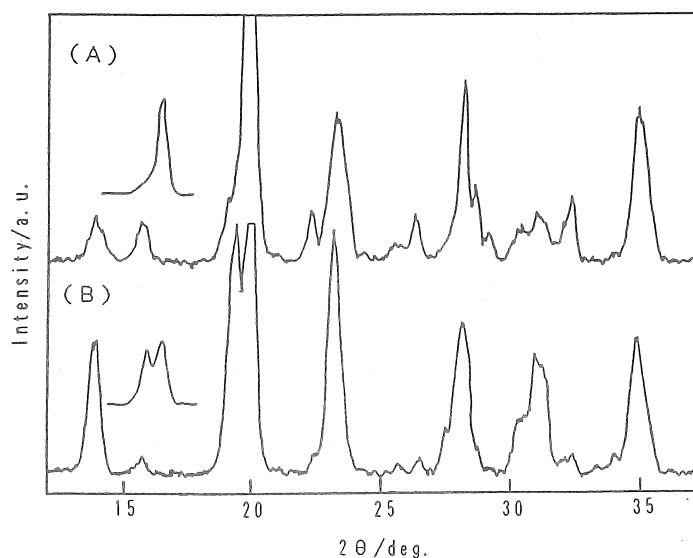


図4 合成多孔体のXRDパターン
 (A) 原料焼成温度：800°C, 最終焼成温度：1000°C
 (B) 原料焼成温度：800°C, 最終焼成温度：1100°C

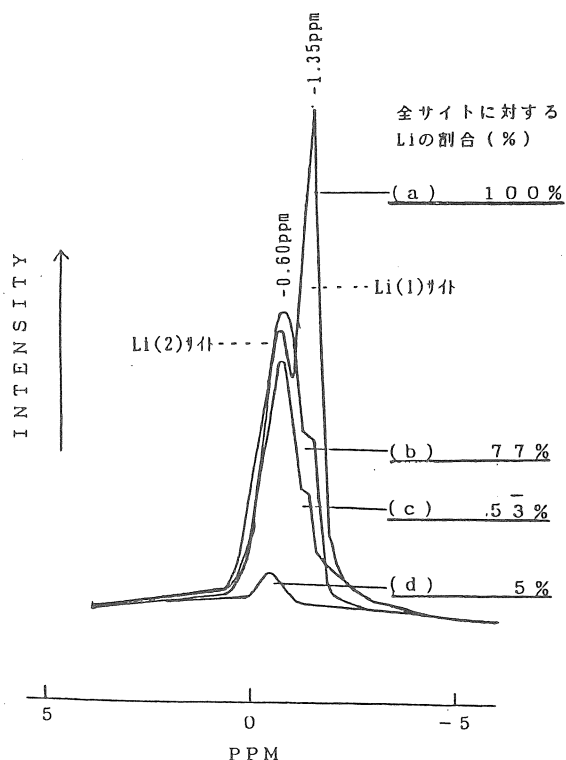
以上述べたところでは、最高経験焼成温度が1000°Cの試料とそれ以上の試料とで、イオン交換特性に違いがあるらしいと考え、これらの試料の結晶形について検討した。成形後の最終焼成温度が1000°Cおよび1100°Cの多孔体のXRDパターンを図4に示す。LiZr₂(PO₄)₃は合成条件(出発原料、焼成温度)によって、NASICON型構造あるいはβ-Fe₂(SO₄)₃型構造のいずれかをとることが知られている。今回の合成で得られた試料についても最終焼成温度の違いによって、結晶形に差が認められた。すなわち最終焼成温度が1000°Cの試料(A)は、β-Fe₂(SO₄)₃型構造に帰属され、1100°C以上のものはNASICON型構造に帰属された。従って、前述したイオン交換速度の違いは、これら2種の結晶構造に特有なリチウムイオンサイトの性質に依存することが推定される。

図5および図6にXRDでNASICON型と帰属されたLiZr₂(PO₄)₃の⁷Li MAS NMRのシグナルを示す。リチウムのシグナルは-1.35 ppm ((1)サイトとする)と-0.60 ppm ((2)サイトとする)に2本現れた。リチウムからプロトンへのイオン交換が進行する場合(図5)には、まず(1)サイトに相当する高磁場側のシグナルが大きく減少し、その後を追うように(2)サイトのリチウムが減少している。この場合(2)サイトはむしろ(a)から(b)の過程で、いったん強度が増大する結果となった。反対にプロトンからリチウムへイオン交換する場合(図6)には、溶液中のリチウムはまず(2)サイトに集中して回収され、その後極めてゆっくりと(1)サイトに回収された。我々が実験を行った範囲では、(1)サイトにおいては、酸処理によ

てプロトンとイオン交換を開始する前 (図5のシグナル(a)) の約1/3のリチウムしか回収されなかった。そして(2)サイトを占めるリチウムは酸処理前よりも回収実験後の方が多結果となった。

このように NASICON 型の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ では、リチウム回収に有効なサイトは主として(2)サイトであり、サイト(1)から溶液中へのリチウムイオンの移動は、(2)サイトを経由する逐次型である可能性が示された。しかしながら、 $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型構造の $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の NMRシグナルではこのような現象は観察されなかった。以上より、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のリチウムサイトのイオン交換を順調に進行させるためには、NASICON型の2種類のサイトが不可欠であり、今後はいかに高表面積の NASICON 型 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の多孔体を合成するかが重要な課題であることがわかった。

さて、現在イオン交換体は、通常、粉末または成型体を反応筒に充填して使用されている。そこで多孔体の圧縮強さとイオン交換における形状保持率を調べた。その結果を表2に示す。圧縮強さは所定の大きさの直方体に切り出した試料を一軸方向に加圧して、試料が破壊されるときに圧力で表した。形状保持率は、小判型の多孔体をフラスコ中で振とうしながら所定時間イオン交換を行った後回収した。多孔体の残存重量を測定して、イオン交換前の重量に対する比で表した。前駆体粉末の焼成温度が異なるいずれの試料においても、最終焼成温度の上昇とともに圧縮強さ、形状保持率はともに増加した。また前駆体粉末焼成温度、 800°C の方が 1000°C よりも高い形状保持率が得られた。

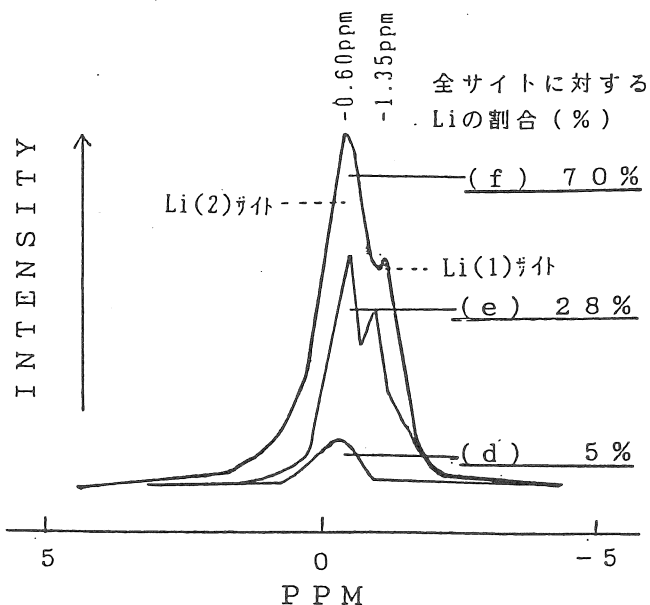


測定条件

Magic Angle Spinning NMR
4000 rpm 積算 1024 回
基準物質 1M LiCl

図5 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の H^+ 化過程の ^7Li NMRスペクトル

- (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) $(\text{Li}_{0.05}, \text{H}_{0.95})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



測定条件

Magic Angle Spinning NMR
4000 rpm 積算 1024 回
基準物質 1M LiCl

図6 HZr₂(PO₄)₃ の Li 化過程の ⁷Li NMR スペクトル

- (d) (Li_{0.05},H_{0.95})Zr₂(PO₄)₃
- (e) (Li_{0.28},H_{0.72})Zr₂(PO₄)₃
- (f) (Li_{0.70},H_{0.30})Zr₂(PO₄)₃

多孔体中のマクロポア数を増大させる方法の一つとして、セラミックフォームがある。そこで、前駆体粉末をスラリー状にしてポリウレタンスポンジに含浸させて焼成したところ、図7に示すような編目構造のリチウムイオン交換体が得られた。今後はスラリー作製の条件などを十分に検討し、このようなセラミックフォームを大量に合成して、実海水でのイオン交換実験を試みる予定である。

表2 LiZr₂(PO₄)₃ 多孔体の圧縮強さおよび形状保持率

前駆体粉末 焼成温度(°C)	成型後最終 焼成温度(°C)	圧縮強さ (gf / mm ²)	イオン交換後の 形状保持率(%)
800	1000	210	94.0
	1100	320	95.6
	1200	390	97.8
1000	1100	265	88.8
	1200	437	89.9

イオン交換条件：3 mol dm⁻³ 硝酸水溶液中、20時間振とう。

2. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 薄膜，厚膜の作製と評価

2-1 リン酸金属塩粉末のゾルーゲル法による合成

申請者らはこれまでに、チタン，ナトリウムおよびリンのアルコキシドを原料に用いて，ゾルーゲル法により均一，かつ透明な溶液を得るとともに，浸漬—引き上げ（ディップコート）法により厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下の透明な Na-Ti-P-O 系アモルファス薄膜を合成することに成功している．そこで今回この手法をさらに他の元素にも拡大して， $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその類縁化合物の薄膜合成を試みた．

各種のアルコキシド（ジルコニウムエトキシドおよびリチウムエトキシドまたはナトリウムエトキシド）および五酸化リンを所定のモル比用いて，エタノールまたはイソプロパノール中で還流させて，続いて水を加えることにより透明なゲルを得ることに成功した．得られたゲルは空气中で焼成して $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ または $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末を得た．

還流時の溶媒には，エタノールよりもイソプロパノールを用いた方がより低い焼成温度で

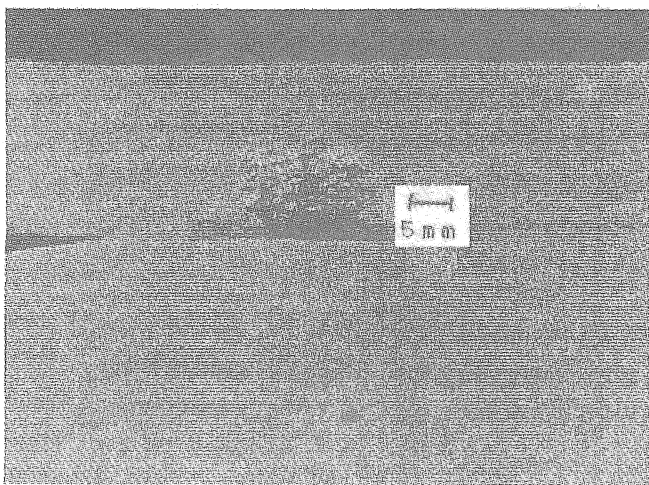


図7 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔質体

原料粉末：固相法、スラリー濃度：50 wt%

目的物が得られることがわかった．これは還流温度の違いによると考えられる．また透明ゲルを $400\sim 700^\circ\text{C}$ の各温度で空气中で焼成したところ，リチウム体で 500°C ，ナトリウム体では 400°C でリン酸金属塩の $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型の結晶相が XRD 上に認められた．これらの温度を蒸発乾固法と比較すると，リチウム体ではゾルーゲル法が 100°C 高いが，ナトリウム体では

100°C低い値となった。 $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型構造から NASICON 型への結晶転位は 600~700°Cの間で認められた。この値は蒸発乾固法よりも 300°C以上も低い。

前項（1. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 多孔体の作製と評価）で述べたように、リチウムとプロトンとのイオン交換には $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型よりも NASICON 型の方が好ましいことが今回明らかになっている。ゾルーゲル法で調製した試料は、より低い焼成温度で NASICON 型に転移することから、蒸発乾固法よりも大きな比表面積を有する NASICON 型 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ が得られることが期待される。

2-2 リン酸ジルコニウムの薄膜化、厚膜化と評価

2-1で、還流および水の添加直後に、スライドガラスおよびアルミナ板を基板に用いてディップコート法により、これらの表面に膜を形成させた。空气中室温にて乾燥したところ膜の縮みが著しく、電子顕微鏡観察によれば液滴が基板上に点在する形状であった。還流時のアルコールに対するアルコキシドの濃度を溶解度近傍まで増大させたが、膜の状態はあまり改善されなかった。

そこで次にゾルーゲル法で調製した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末をグリセリンに分散してアルミナ板上にディップコートしたのちに焼成したところ、600°Cで $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ が結晶性よく生成した（図8）。得られた $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 厚膜を硝酸水溶液に浸漬してプロトンとイオン交換して $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ としたのちに、これを用いて緩衝溶液からのリチウムイオンの回収実験を行った。 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を用いた場合とほぼ同じ回収率が得られたが、試料に膜の形状を付与したことで、イオン交換時の取扱いは極めて簡便になった。600°C、800°Cで焼成した膜では、イオン交換時にわずかに膜の剥離が観察された。今後はリン酸金属塩とアルミナ板との間に中間層を置くことを検討したい。

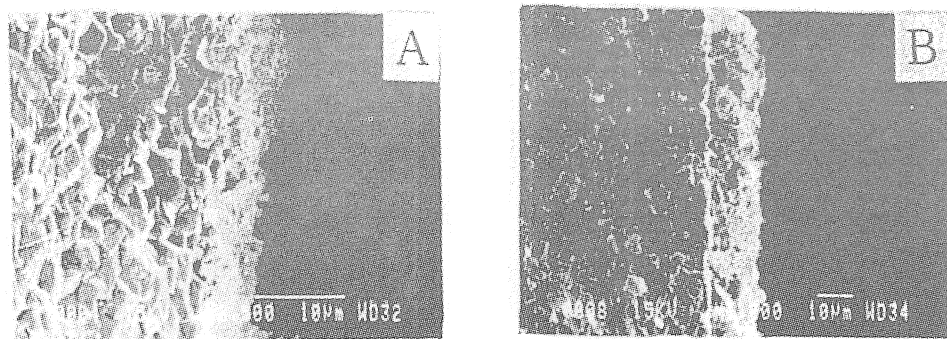


図8 基板断面上での $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のSEM写真

(A) 800 °C 焼成

(B) 900 °C 焼成

【参考文献】

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).

リチウムイオン導電体 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた海水からのリチウム回収
水原山加子、八村克俊、石原達己、羽野 忠、瀧田祐作、日本海水学会誌、第47巻 p.312,
(1993).

Preparation of metal phosphates with high surface area and the collection of Li from sea water using it

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

Authors found out that $H_{2.5}Zr_{1.5}Cr_{0.5}(PO_4)_3$ and $H_{2.5}Ti_{1.5}Cr_{0.5}(PO_4)_3$ can recover Li^+ ions from a solution of a very low concentration as a sea water by ion-exchange. In this study, preparation of porous materials, thin and thick layers on a base substances were studied. Bulk materials were prepared by the different calcination temperature. The samples calcined below 1000 °C was different from that calcined above 1000 °C in ion-exchange property. This is due to the different environment of ion-exchange sites derived from different crystal structure.

The optimum conditions in the preparation of homogeneous gel of Li-Zr-P-O system were determined. Thick layer of $LiZr_2(PO_4)_3$ was obtained an Al_2O_3 plate by the dip coating method. The H⁺ ion exchanged layer sample collected Li⁺ from sea water at a same rate of the powder sample. The layer sample has an advantages in the ease of handling.