

9510 易吸脱着リチウムイオン記憶材料の合成と海水への応用

助成研究者：阿部 光雄（鶴岡工業高等専門学校 物質工学科）

共同研究者：小谷 卓（鶴岡工業高等専門学校）

粟野 幸雄（鶴岡工業高等専門学校）

[はじめに] 海水中には、リチウム ($170 \mu\text{g/l}$) が溶存しており、採取可能な有用成分と考えられている。また、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、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。

本研究者はリチウムイオン記憶効果を利用する発想法によって、単斜晶系アンチモン酸(MSbA)を合成し、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。しかしながら、M-SbAは酸性度が高く吸脱着が容易ではなく、容易に吸脱着可能な交換体が望まれる。本研究ではニオブ酸またはタンタル酸との固溶体が形成可能とすれば、易吸脱着の交換体が得られると考えられた。

[実験方法] Sb_2O_3 粉末に Nb_2O_5 または Ta_2O_5 粉末をモル比変えて混合し、さらに Li_2CO_3 粉末を混合し、 900°C で焼成した。冷却後、種々濃度の硝酸溶液で試料中の Li^+ を H^+ で交換して試料とした。

更に、これら試料に種々濃度の硝酸溶液に5時間浸漬し、脱 Li^+ の速度を検討した。

[結果と考察] Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 または Ta_2O_5 それぞれと Li_2CO_3 粉末を混合し、焼成したもののX線回折の結果は従来の結果と一致した。また、 Sb_2O_3 - Nb_2O_5 混合系から生成した試料のX線回折は $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ が0.8/0.2までは六方晶系の LiSbO_3 と同様なX線図形を示し、その範囲内において固溶体を形成しているものと考えられた。六方晶系の LiSbO_3 の002面の間隔は酸化ニオブのモル数の増加とともに減少した。また、三斜晶系のニオブ酸の300面は酸化アンチモンの固溶と共に減少した。これら試料に種々濃度の硝酸溶液に5時間浸漬し、脱 Li^+ の速度を検討した結果、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の増加と共に脱 Li^+ の速度は増加した。これは、 LiSbO_3 の Li^+ 脱着速度が LiNbO_3 のそれより著しく大であることによると考えられた。また LiSbO_3 中の LiNbO_3 のモル数が0、0.1および0.2である試料について、 60°C で種々の濃度の硝酸溶液で脱 Li^+ の速度を検討した結果、0.2モルの LiNbO_3 の存在で極大を示した。これは002面の減少にもかかわらず増加したことは、 Nb^{5+} (6配位)の結晶イオン半径は 0.78 \AA であるのに対して、 Sb^{5+} は 0.74 \AA であることから固溶した Nb^{5+} が LiSbO_3 の格子を乱し、そのために Li^+ の脱着を容易にしたものと考えられた。

9510 易吸脱着リチウムイオン記憶材料の合成と海水への応用

助成研究者：阿部 光雄 (鶴岡工業高等専門学校 物質工学科)

共同研究者：小谷 卓 (鶴岡工業高等専門学校)

栗野 幸雄 (鶴岡工業高等専門学校)

1. はじめに.

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。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¹⁾。このことから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。また、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ピ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⁾。

本研究者はすでに、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¹⁴⁾。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 (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した^{16,16)}。

しかしながら、M-SbAは酸性度が高く吸脱着が容易ではなく、容易に吸脱着可能な交換体が望まれる。本研究ではニオブ酸またはタンタル酸との固溶体が形成可能とすれば、易吸脱着の交換体が得られると考えられたのでその可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1. 易吸脱着イオン記憶材料の合成

2.1.1. アンチモン酸-ニオブ酸複合酸の合成

五酸化ニオブと三酸化アンチモンを瑪瑙乳鉢でそれぞれ粉碎し、100-200メッシュにふるい分けして粒状を整えたニオブと三酸化アンチモンを表1に示した比率で十分よく混合し、さらにそれと等量の炭酸リチウムを加えてさらに十分粉碎し、混合した。混合物をアルミナ製坩堝の蓋に薄くのばして入れ、2.5°C/minの昇温速度で加熱し、700°Cに達したら4時間その温度で焼成した。700°Cで焼成した試料の一部をサンプリングし、更に900°Cまで2.5°C/minで昇温した。900°Cで4時間焼成した。焼成した試料は室温まで冷却し、各種濃度の硝酸溶液で試料中のLi⁺をH⁺に交換し、水洗後、風乾し、イオン交換試料とした。

Table 1. Mixing ratios of Sb₂O₃ and Nb₂O₅ for preparations of Li-SbA-NbA

No	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
Sb ₂ O ₃ M.W. =291.53	m=0 0 g	m=0.1 0.584 g	m=0.2 1.166 g	m=0.4 2.332 g	m=0.6 3.498 g	m=0.8 4.664 g	m=0.9 5.248 g	m=1.0 5.830 g
Nb ₂ O ₅ M.W. =265.81	m=1.0 5.316 g	m=0.9 4.784 g	m=0.8 4.252 g	m=0.6 3.190 g	m=0.4 2.126 g	m=0.2 1.064 g	m=0.1 0.532 g	m=0 0 g

Equivalent weight of Li₂CO₃ is 1.48g for Sb₂O₃ of 5.830g and Nb₂O₅ of 5.316g

三酸化アンチモンと炭酸リチウムは和光純薬製 特級、五酸化ニオブは同社製 1級を用い、他の試薬については試薬特級を用いた。

2.2. 合成した試料のX線回折

2.2.1. 結晶性アンチモン酸-ニオブ酸リチウム固溶体のX線回折

アンチモン酸リチウムは六方晶系であり、またニオブ酸リチウムは三方晶系の結晶構造を示し、六方晶系と類似した構造を示す。合成時に五酸化ニオブと三酸化アンチモンを混合し、炭酸リチウムと混合し、焼成した結果、相互に固溶体を形成する可能性が考えられる。アンチモンの原子価は焼成の途中に空気酸化されてⅢ価からⅤ価にかわる。得られた試料を以下Li-SbA-NbAとし、それぞれSbとNbの混合比を()内に示した。

H系にしたアンチモン酸は単斜晶系であり、またニオブ酸は立方晶系の結晶構造を示す。Li-SbA-NbAをH⁺系とした試料はH-SbA-NbAとし、同様に混合比を()内に示した。

X線回折は理学電気(株)製RINT1100を用い、NiフィルターしたCu-Kαを用い、JCPDSカードを用いて検討した。

2.2.2. Li-SbA-NbA のH⁺交換した試料のX線回折

Li-SbA-NbA のH⁺交換して得られるH-SbA-NbA は次のように行った。すなわち、1.1.で合成して得られたLi-SbA-NbA の50mgをとり、1, 2, 4, 6 および8M(M= mol/dm³)のHNO₃ 溶

液各20ml を加え室温で時々振り混ぜながら浸漬し、5日後及び10日後に上澄液の各1.0 mlをとり、 Li^+ 濃度の測定を行った。 Li^+ の測定はセイコー電子工業(株)製ICP分析装置モデルSPS4000を用いて行った。

H^+ 交換した H-SbA-NbA の X線回折は2.2.1. で述べたと同様に行った。

3. 結果と考察

3.1. Li-SbA-NbA の合成

得られた Li-SbA-NbA の X線回折の結果から、700°Cの焼成によって得られた Li-NbA (0.9)- SbA (0.1)ではアンチモン酸リチウム LiSbO_3 と LiNb_3O_8 のピークが観察されたが、さらに900°Cで4時間加熱することによって三方晶系 LiNbO_3 のみのピークのみとなった(Fig. 1)。

Li-NbA (0.8)- SbA (0.2)ではFig. 1と同様に LiSbO_3 と LiNb_3O_8 のピークが観察されたが、さらに900°Cで4時間加熱することによって LiNb_3O_8 のピークは消滅したが LiSbO_3 が観察され、さらに900°Cで加熱を続けても消滅しなかった(Fig. 2)。

Li-NbA (0.1)- SbA (0.9)の試料では LiSbO_3 のピークのほかに LiNb_3O_8 、未反応の Sb_2O_3 と LiNbO_3 のピークが観察されたが、900°Cで更に焼成したものはそれらのピークが消滅し、 LiSbO_3 のピークのみを示した(Fig. 3)。

Li-SbA (0.8)- NbA (0.2)ではFig. 3と同様に LiSbO_3 と LiNb_3O_8 および Sb_2O_3 のピークが観察されたが、さらに900°Cで4時間加熱することによって Sb_2O_3 と LiNb_3O_8 のピークは消滅したが LiNbO_3 のピークは消滅しなかった(Fig. 4)。

以上のことから、一方が低濃度領域で固溶体が形成されることがわかった。 LiNbO_3 の(300)面の格子定数を LiSbO_3 のモル比に対してプロットすると $\text{Nb}:\text{Sb} = 0.8:0.2$ まで急激に減少し、以後 $\text{Nb}:\text{Sb} = 0.6:0.4$ まで一定値を示す(Fig. 5)。このことは、この範囲内において Li-NbA-SbA 固溶体と LiSbO_3 との混合物であることを示す。 LiSbO_3 に LiNbO_3 が固溶した試料についても同様な傾向を示し、 $\text{Sb}:\text{Nb} = 0.8:0.2$ まで急激に減少し、以後 $\text{Sb}:\text{Nb} = 0.6:0.4$ まで一定値を示した(Fig. 6)。共に $\text{Nb}:\text{Sb} = 0.2:0.8$ または $0.8:0.2$ が固溶体のみが存在する限界と考えられた。

3.2. 試料中の Li^+ の H^+ 交換

試料中に存在しているリチウムは Li^+ として存在しているものと考えられる。従って、硝酸などの鉱酸によって H^+ 交換でき、 H^+ 形のイオン記憶交換体が得られるものと考えられた。

3.2.1. Li^+ 脱着のための最適硝酸濃度の決定

アンチモン酸リチウムを H^+ 形のリチウムイオン記憶交換体にするとき、従来11M HNO_3 溶液を用いて行った。実用的な見地から、合成された試料について、交換可能な Li^+ を H^+ で交換するのに最適の硝酸濃度を決定するため、2.2.2. に示したように室温および60°Cにおいて種々の $\text{Sb}:\text{Nb}$ 比の試料について5日間および10日間浸漬後の脱着率を測定した。

Fig. 7 に示したように室温における Li^+ の脱着率は $\text{Sb}:\text{Nb}$ の減少と共に増加し、 $\text{Sb}:\text{Nb}$

= 0.8:0.2 ではほぼ一定を示した。硝酸濃度の影響は1M - 8M までほぼ類似している傾向を示した。Sb:Nb = 0.0 : 1.0 ,すなわち純粋なLiNbO₃ は室温ではLi⁺ のH⁺交換速度は著しく遅いことが知られている。そのため、Fig. 8 に示したように、60℃での交換では大きなLi⁺脱着率を示したものと考えられた。

さらに、Sb:Nb = 1.0:0.0 , 0.9:0.1 および 0.8:0.2 の試料について詳細にLi⁺ の脱着について検討した(Fig. 9)。その結果、Sb:Nb = 1.0:0.0 の試料よりも Sb:Nb = 0.9-0.8:0.1-0.2の試料の方が何れも良く脱着できることがわかった。また、硝酸溶液の濃度は2M が最適濃度であることがわかった。なぜ2M 硝酸濃度が最適であるかについてはいまのところ説明できないが、Sb:Nb = 0.9-0.8:0.1-0.2 の試料が何れも固溶体を形成し、Sbの結晶イオン半径が0.74Åであるのに対して Nbのそれは0.78Åと若干大であることから、この範囲内において十分固溶体の生成が考えられる。また、単斜晶系アンチモン酸中のSb原子の代わりにNb原子が入ったために結晶構造に若干のゆがみが起こり、そのために見かけの交換速度が僅かに大となったと考えられた。

4. 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. Chitrakar R., Tsuji and M. Abe M., 日本海水学会誌、1990, 44, 267
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. and Abe M., Solvent Extr. Ion Exch., 1989, 7, 721.

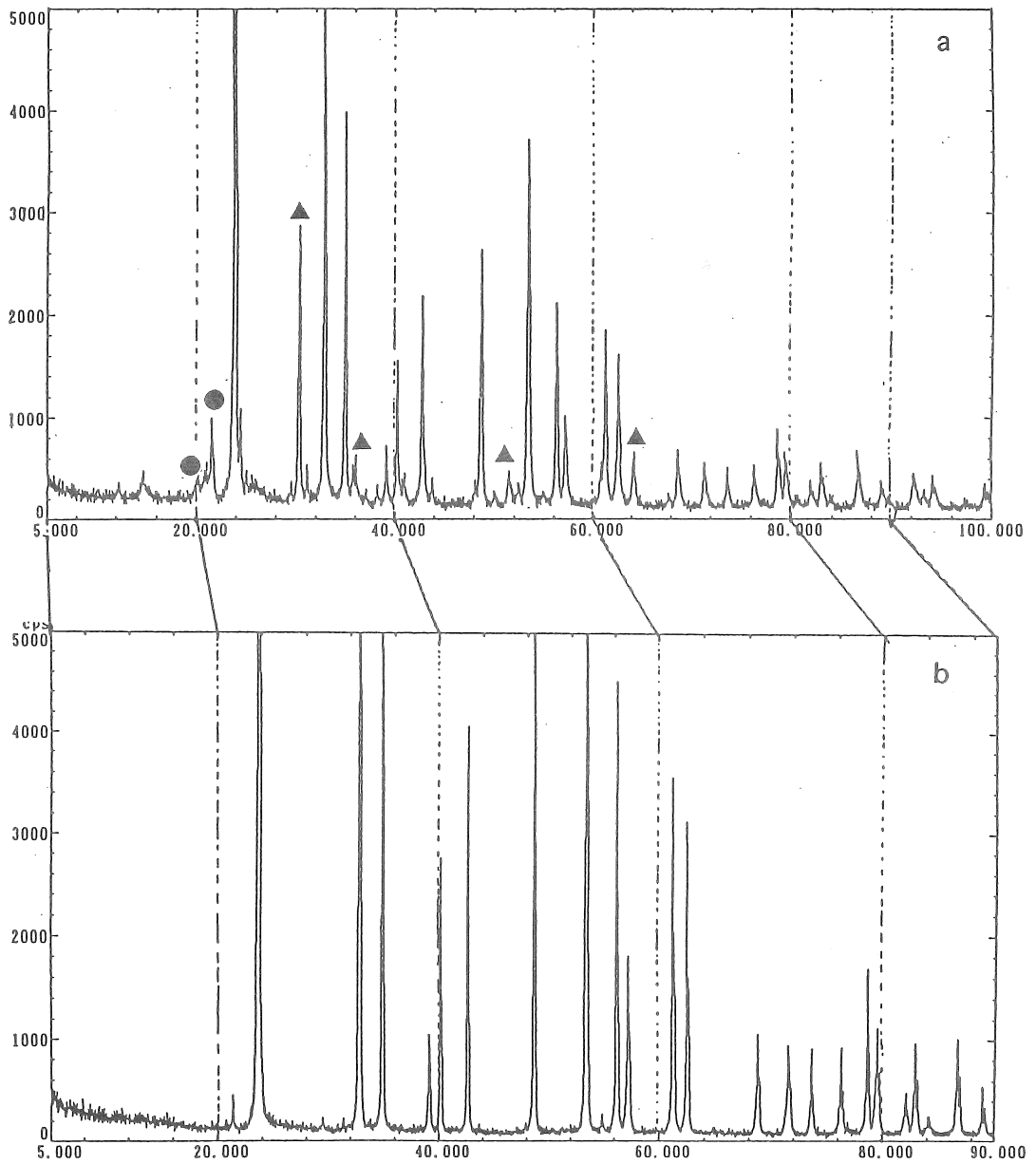


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of calcinating conditions of
 Li-SbA(0.1)-NbA(0.9)
 a:calcinated at 700°C for 4h., b:calcinated at 900°C for 4h after (a)
 ▲:LiNb₃O₈, ●:LiSbO₃

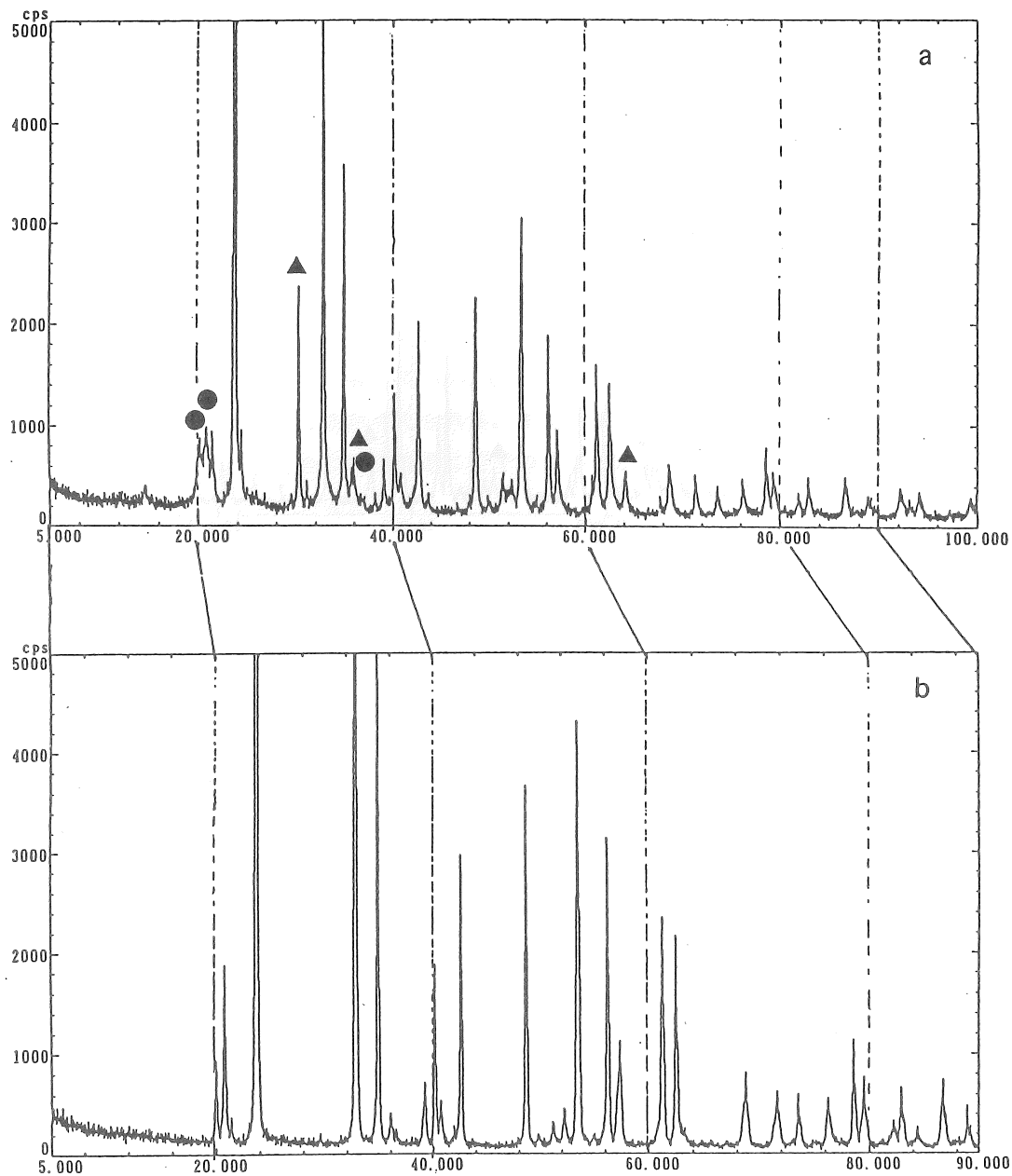


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calcinating conditions of Li-SbA(0.2)-NbA(0.8)
a: calcinated at 700°C for 4h., b: calcinated at 900°C for 4h after (a)
▲: LiNb₃O₈, ●: LiSbO₃

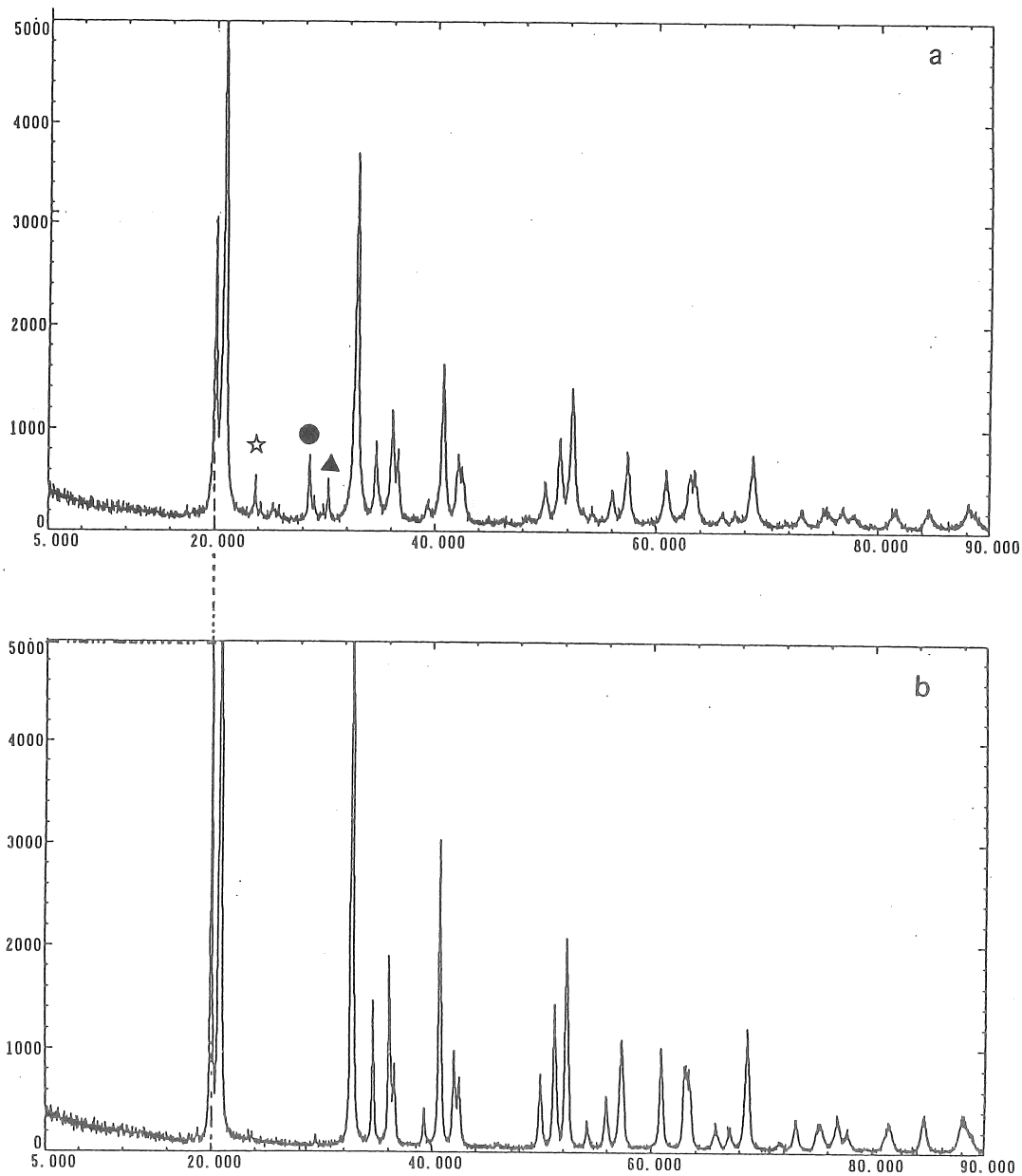


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcinating conditions of Li-SbA(0.9)-NbA(0.1)
 a: calcinated at 700°C for 4h., b: calcinated at 900°C for 4h after (a)
 ▲: LiNb₃O₈, ●: Sb₂O₃, ☆: LiNbO₃

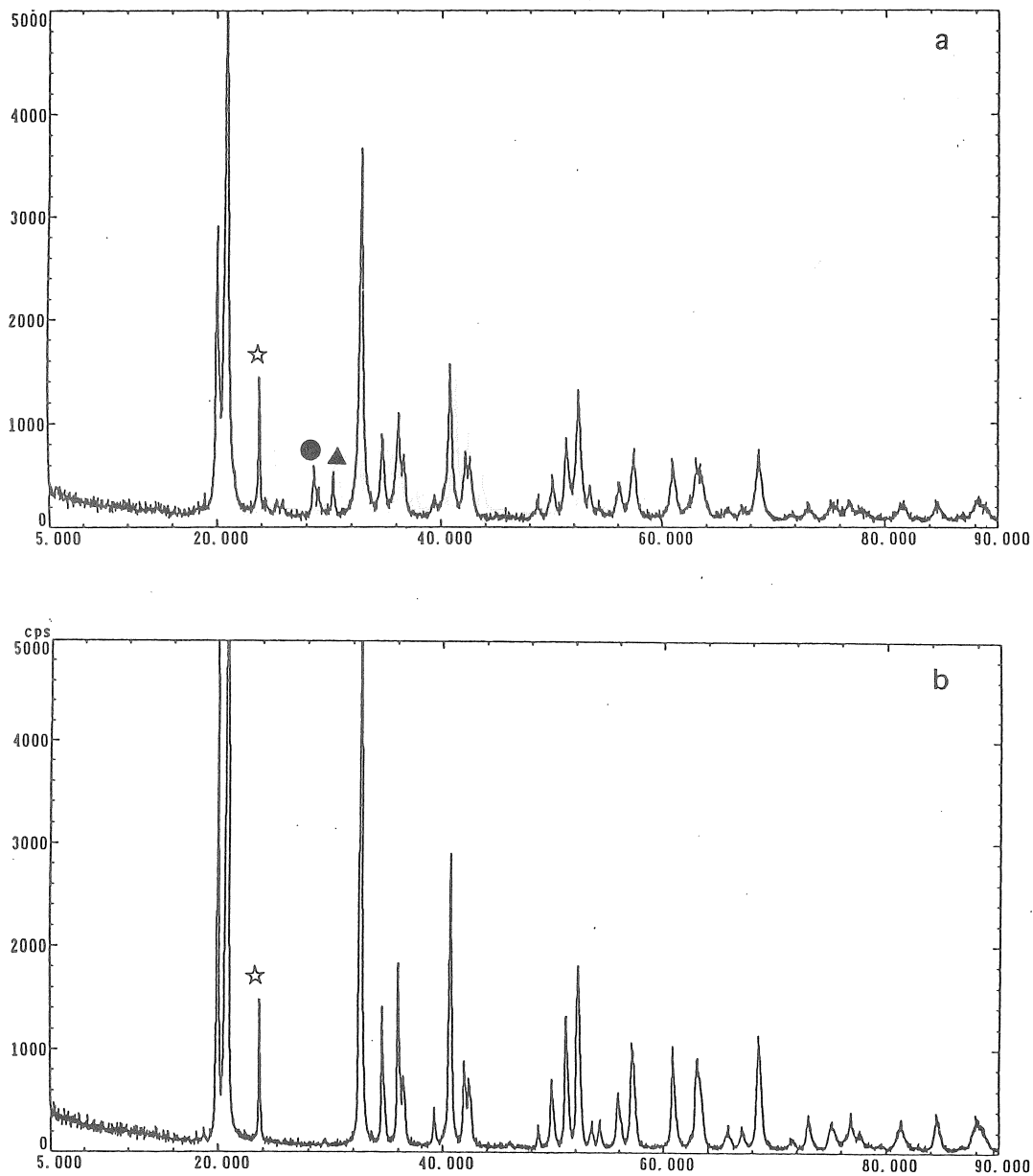


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcinating conditions of
Li-SbA(0.8)-NbA(0.2)
a:calcinated at 700°C for 4h., b:calcinated at 900°C for 4h after (a)
▲:LiNb₃O₈, ●:Sb₂O₃, ☆:LiNbO₃

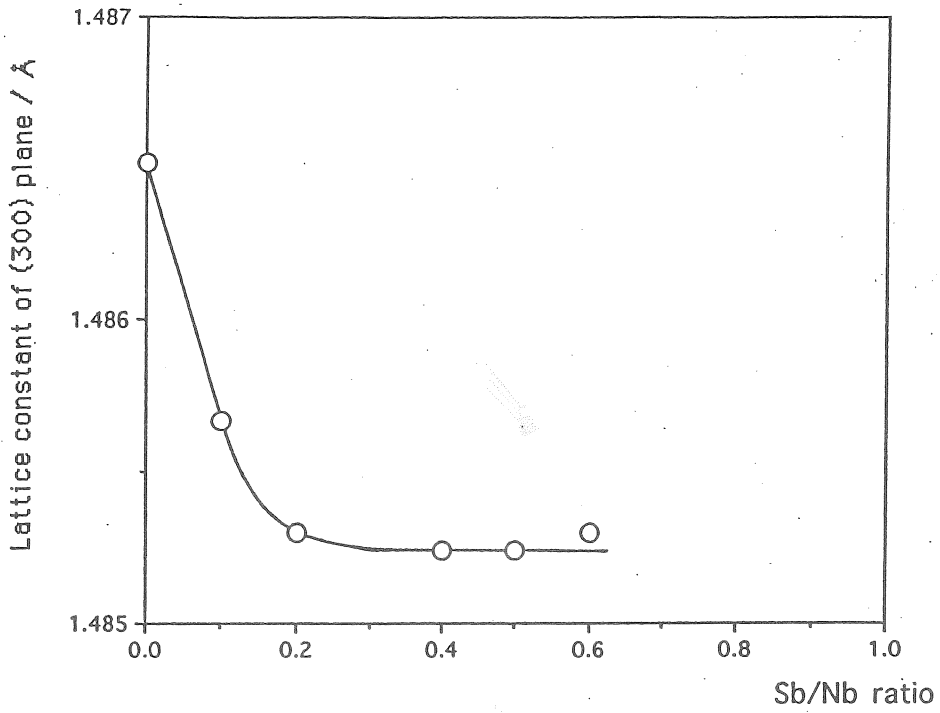


Fig. 5. Lattice parameter of (300) plane on Li-NbA lattice by addition of Li-SbA

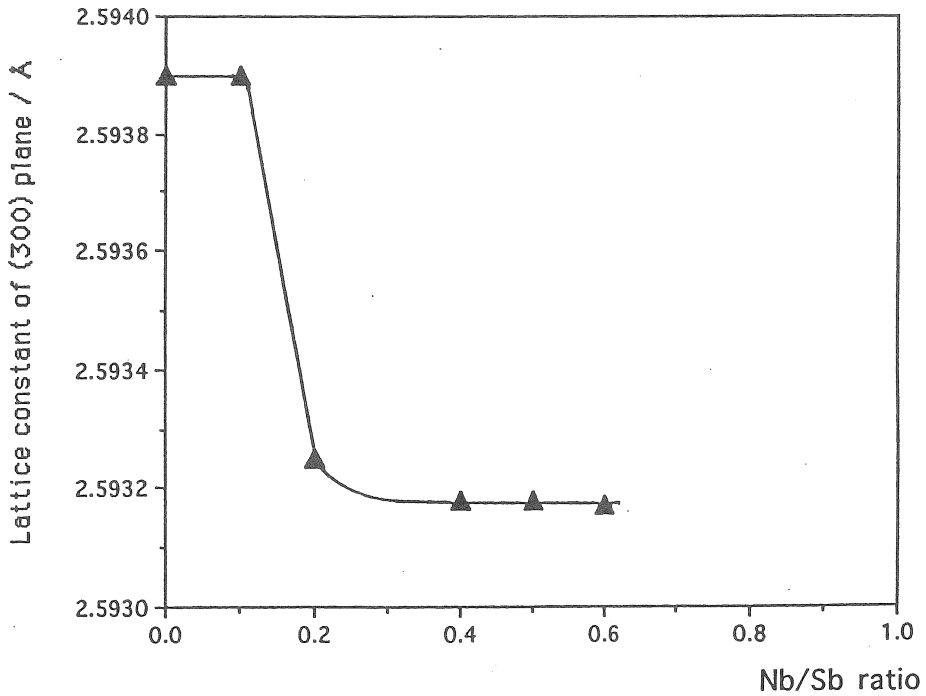


Fig. 6. Lattice parameter of (002) plane on Li-SbA lattice by addition of Li-NbA

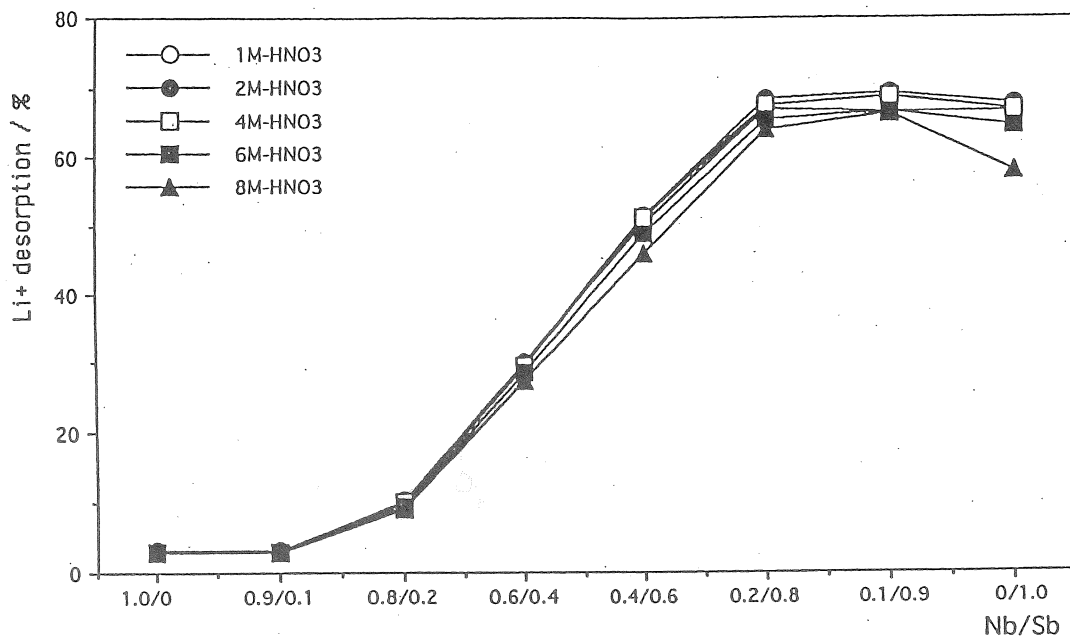


Fig. 7. Li^+ desorption by H^+ exchange for the samples of Li-SbA-NbA with different ratio of Nb/Sb by various nitric acid solutions
Immersion time: 5 days, temperature: room temperature

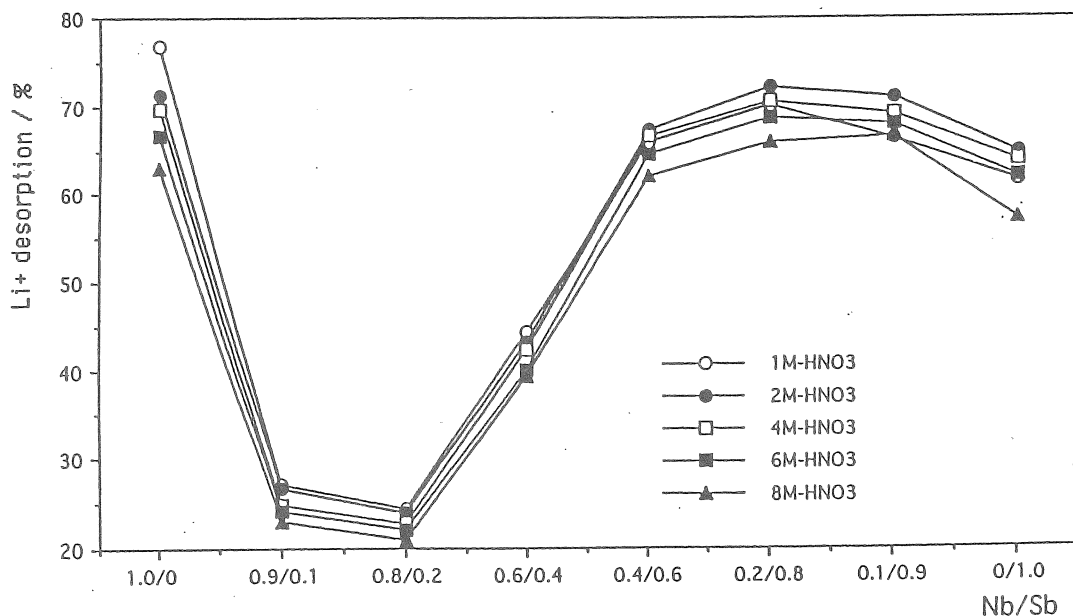


Fig. 8. Li^+ desorption by H^+ exchange for the samples of Li-SbA-NbA with different ratio of Nb/Sb by various nitric acid solutions
Immersion time: 5 days, temperature: 60°C

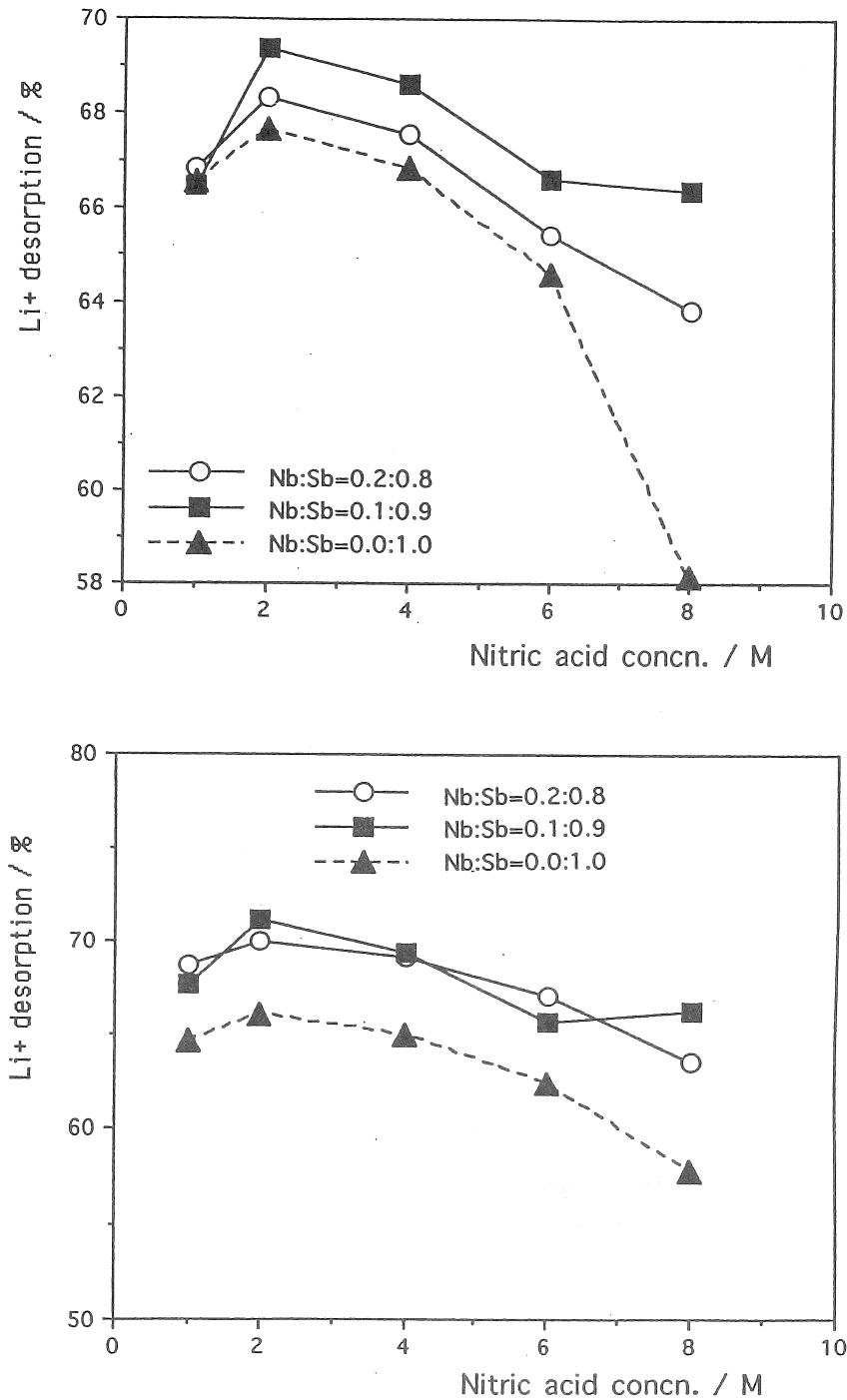


Fig. 9. Li⁺ desorption by H⁺ exchange for the samples of Li-SbA-NbA with different ratio of Nb/Sb by various nitric acid solutions Immersion time: 5 days(top) and 10 days(bottom) temperature: room temperature

Synthesis of Lithium Ion Memory Exchangers for advanced adsorption-desorption
and Their Application to Sea Water

Mitsuo Abe(Tsuruoka National College of Technology)

Takasi Kotani (Dept. Mat. Sci., Tsuruoka National College of Technology)

Sachio Awano (Dept. Mat. Sci., Tsuruoka National College of Technology)

Summary

At a lithium symposium, the demand for lithium was described for energy applications such as lithium battery and thermonuclear fusion reactors. Several methods have been proposed for Li^+ recovery from sea water and brine, e.g., coprecipitation with insoluble compounds such as alminate and alminosilicates, solvent extraction, ion exchange method and so on. An ion exchange method using a commercially available ion exchange resin is not suitable because of very low selectivity for a small amount of lithium in a large quantity of other alkali metal and alkaline earth metal ions in the sea water.

In recent year, it has been found that some inorganic ion exchange materials such as I-MnO_2 and monoclinic antimonite acid etc. showed an extremely high selectivity for lithium ions. A comparative study has been made on the separation of lithium ions from sea water with various inorganic ion exchangers.

Especially, monoclinic antimonite acid shows lithium ion memory effect and an extremely high selectivity for lithium ions compared with other alkali metal ions. However, the disadvantage of this material is an extremely slow rate of adsorption and desorption for lithium ions.

The present study reveals the possibilities of improvement rate of the adsorption and desorption.

An attempt has been made for improvement of rate of desorption of lithium ions to form of solid solution introduced to niobate in the structure of lithium antimonite or to antimony lithium niobate. The samples were prepared by calcinating the mixture of Nb_2O_5 , Sb_2O_3 and Li_2CO_3 with different ratios at 700°C or 900°C . The X-ray diffraction studies indicate formation of solid solution for the these materials for samples has low content of the composition lower than 0.2 mol fraction.

The rate of desorption of lithium ion in the samples was improved for the samples of the mole fraction lower than 0.1-0.2.