

9 6 1 5 環境にやさしい海水からリチウムイオンの回収法

助成研究者：阿部 光雄(鶴岡工業高等専門学校)
 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、リチウムが $170\mu\text{g}/\text{l}$ 溶存している。我国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、将来、資源戦略の意味からも海水中のリチウム資源に頼らざるを得ないと考えられている¹⁾。このことはわが国におけるこの抽出技術の基礎を確立する必要がある。

海水からのリチウムの回収は四国工研のグループの入型二酸化マンガンの研究や本研究者らの単斜晶系アンチモン酸(M-SbA)などの研究がある。前者は酸化還元反応を伴い、後者はイオン交換反応であるためにリチウム交換に伴い、海水中にプロトンを放出し、海水のpHを下げるおそれがある。また、原料及び吸着後のアンチモン酸リチウムからプロトン交換によってM-SbAを得る際、高濃度の硝酸を必要とした。これを改善するために平成7年度の研究助成からタンタル酸やニオブ酸をM-SbAに固溶することによって比較的低濃度で再生が可能であることがわかった。

本研究者らは主要成分が海水組成に近く、リチウム濃度($18.7\text{ mg}/\text{l}$)が高い、山形県庄内地方の「かたくり温泉水」からのリチウムの回収を試みた結果、交換容量も大きく、吸着後のpHの変化も殆どなかった。この温泉水の組成を調べた結果、多量の炭酸水素イオンが含まれていることがわかり、その緩衝効果によるものと考え、環境にやさしい海水からリチウムの回収法の可能性があると考え以下の実験を行った。

2. 実験と考察

アンチモン酸-ニオブ酸複合酸(以下Sb-NbA)の合成は五酸化ニオブと三酸化アンチモンを2:8の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よく混合し、 700°C で4h焼成し、更に 900°C で4時間し、2M硝酸溶液で試料中の Li^{+} を H^{+} を交換し、水洗後、風乾し、イオン交換試料とした。「かたくり温泉」水の主要成分組成は海水組成とほぼ一致し、リチウムイオンおよび炭酸水素イオンがそれぞれ1,000倍、1万倍多いことがわかり、また、海水のpHが8.1に対して同温泉水のpHは7.8であり、海水のモデル水として適当であると考えられた。Nb:Sb=0.2:0.8の複合酸(Sb-NbA)0.2gに200mlの温泉水を室温で約1週間浸漬させて吸着の経時変化を検べた結果、約4日で一定の吸着率を示した。1回のバッチ吸着によってほぼ97%の吸着率を示した。海水と温泉水の混合溶液からは、混合比率に相当した吸着量が得られ、海水中のリチウムイオンはほぼ完全に回収されたと考えられた。Sb-NbAを添加した後のpHは海水では7.6から6.7に低下するのに対して温泉水では7.55から7.25程度に低下するに過ぎなかった。このことから炭酸水素イオンの添加によって海水のpHを大幅に変えないでリチウムを回収可能と考えられた。

9615 環境にやさしい海水からリチウムイオンの回収法

助成研究者：阿部 光雄 (鶴岡工業高等専門学校)
 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、リチウムが $170\mu\text{g}/\text{l}$ 溶存している。我国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、将来、資源戦略の意味からも海水中のリチウム資源に頼らざるを得ないと考えられている¹⁻³⁾。このことはわが国におけるこの抽出技術の基礎を確立する必要がある。

海水からのリチウムの回収は四国工研のグループのλ型二酸化マンガンの研究⁴⁻⁸⁾や本研究者らの単斜晶系アンチモン酸(M-SbA)などの研究がある¹⁰⁻¹³⁾。前者は酸化還元反応を伴い、後者はイオン交換反応であるためにリチウム交換に伴い、海水中にプロトンを放出し、海水のpHを下げるおそれがある。また、原料及び吸着後のアンチモン酸リチウムからプロトン交換によってM-SbAを得る際、高濃度の硝酸を必要とした。これを改善するために平成7年度の研究助成からニオブ酸をM-SbAに固溶することによって比較的低濃度で再生が可能であることがわかった¹⁴⁾。Ta⁵⁺(6配位)の結晶イオン半径は 0.78\AA であり、Nb⁵⁺(6配位)のそれと同じであることから、五酸化タンタルについてもイオン記憶効果¹⁵⁾を利用した高選択性リチウムイオン交換体が得られることが期待される。本研究者らは酸化タンタルと炭酸リチウムを混合した後、 700°C で焼成して、タンタル酸リチウムを合成し、この中のリチウムをプロトン交換するとリチウムイオンに高選択性をもつ無機イオン交換体が得られることを報告した^{15,16)}。

本研究者らはニオブと同様な固溶体が形成するか否かを検討し、更に主要成分が海水組成に近く、リチウム濃度($18.7\text{ mg}/\text{l}$)が高い、山形県庄内地方の「かたくり温泉水」からのリチウムの回収を試みた結果、交換容量も大きく、吸着後のpHの変化も殆どなかった。この温泉水の組成を調べた結果、多量の炭酸水素イオンが含まれていることがわかり、その緩衝効果によるものと考え、環境にやさしい海水からリチウムの回収法の可能性を検討した

2. 実験方法

2.1. アンチモン-タンタル複合酸の合成

アンチモン-タンタル複合酸(以下Li-SbA-TaA)は次のように合成した。即ち五酸化タンタル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五酸化タンタルと三酸化アンチモンをそれぞれ0.1:0.9、0.2:0.8、0.4:0.6、0.6:0.4、0.8:0.2 および 0.9:0.1のモル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24時間その温度で焼成した。焼成した試料は室温まで冷却し、6Mの硫酸溶液で試料中のLi⁺をH⁺で交換し、水洗後、風乾し、イオン交換体試料とした。

2. 2. アンチモン-ニオブ複合酸の合成

アンチモン-ニオブ複合酸 (以下Li-SbA-NbA) は既に報告した方法によって合成した¹⁴⁾。即ち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五酸化ニオブと三酸化アンチモンを2:8のもる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埴堦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⁺を交換し、水洗後、風乾し、イオン交換試料とした。

2. 3. pH滴定曲線の作成

水素イオン形アンチモン-タンタル複合酸 (以下 H-SbA-TaA) 交換体0.20g を一定イオン強度0.1 にした(LiOH + LiCl)溶液20.0ml に浸漬し、平衡に達した後、pHを測定した。見かけの交換容量の測定はブランク試験の測定値との差から算出した。

2. 4. 「かたくり温泉」水の組成

山形県鶴岡市近郊にある「かたくり温泉」水の主要成分組成はTable 1.に示したように、海水組成とほぼ一致し、リチウムイオンおよび炭酸水素イオンがそれぞれ100倍、1万倍多いことがわかった。また、海水のpHが8.1に対して同温泉水のpHは7.8であり、海水のモデル水として適当であると考えられた。

2. 5. かたくり温泉水中および海水中のリチウムの回収

Nb:Sb = 0.2:0.8 のH-SbA-TaA の一定量を取り、60°Cにした「かたくり温泉」または海水中にそれぞれ一定時間浸漬し、上澄液のリチウム濃度を測定して、吸着を求めた。この際、液量/交換体質量 = 100になるようにして行った。

使用試薬はすべて和光純薬特級品を使用した。

Table 1. Chemical composition of Sea water and Katakuri hot spring water*

Element	Sea water (mg/l)	Hot Spa (mg/l)
Cl	19,000	19,810
Na	10,500	11,550
SO ₄ ²⁻	2,650	1,350
Mg	1,350	276
Ca	400	844.8
K	380	441.7
Br	65	70
Sr	8.0	
B	4.6	
Li	0.17	18.7
HCO ₃ ⁻	0.14	1,350.
Rb	0.12	
I	0.06	5.7
Fe	0.01	5.0
Ni	0.002	
Mn		0.2
pH	8.1	7.8

*Tsuruoka Health Center Sep. 9. 1991

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

Li⁺濃度の測定はセイコー電子工業(株)製ICP分析装置モデルSPS 4000を用いて行った。

3. 結果と考察

3. 1. H-SbA-TaA の合成

合成時に五酸化タンタル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、一方の成分が少ない時、相互に固溶体を形成すると考えられた。また、アンチモンの原子価は焼成の途中に空気酸化され、III価からV価にかわる。さらに、H⁺形にしたアンチモン酸は単斜晶系であり、タンタルを固溶したH-TaA-SbAはすでに報告したと同様に立方晶系を示した。アンチモン酸リチウムは六方晶系であり、またタンタル酸リチウムは六方晶系の結晶構造を示す。したがって、相互に固溶体を形成することが考えられる。

種々の Sb:Ta 比で得られたLi-SbA-TaA のX線回折の結果、相互に低濃度の Sb:Ta = 0.9:0.1 および Sb:Ta = 0.1:0.9 のみが固溶体を得られた可能性が高く、それ以上タンタル比が高い試料では LiSbO₃ と LiTaO₃ のピークが観察され、広い固溶体領域は観察されなかった(Fig.1)。ただし、Li-SbA-NbA と比べより低いモル比でしか固溶体が形成されなかった。Li-TaA-SbA が低温で焼成にしたのに対し、Li-SbA-NbA では 700°Cで4h焼成後、更に900°Cで4hr 焼成したことによると考えられ、本質的には同様の結果であろうと考えられた。

6M 硫酸溶液でLi-SbA-TaA 中のリチウムイオンをプロトンで交換した結果のX線回折図形はSb:Ta= 0.1:0.9 では非常に弱い HSbO₃ のピークがSb:Ta= 0.9:0.1 では HTaO₃ のピークが観察された (Fig.1.bottom)。しかし、X線回折強度の比較から部分的に固溶している示していると考えることができる。

LiSbO₃ およびLiTaO₃ からLi⁺が殆どプロトンと交換できた脱着条件のもとで、Table 2 に示したようにSb:Ta= 0.4:0.6 からSb:Ta= 0.8:0.2 のものはLi-SbA-TaA にリチウムイオンが残留していることがわかった。この傾向はLi-SbA-NbA でも観察され、リチウムイオンが固体内部から溶液中に放出できないサイトが存在しているものと考えられた。

Table 2. The molar percentage of Li⁺ remained in H-TaA-SbA

molar ratio Ta : Sb	The molar percentage of Li ⁺ remained(%)
0.9 : 0.1	0
0.8 : 0.2	1
0.6 : 0.4	8
0.4 : 0.6	14
0.2 : 0.8	10
0.1 : 0.9	3

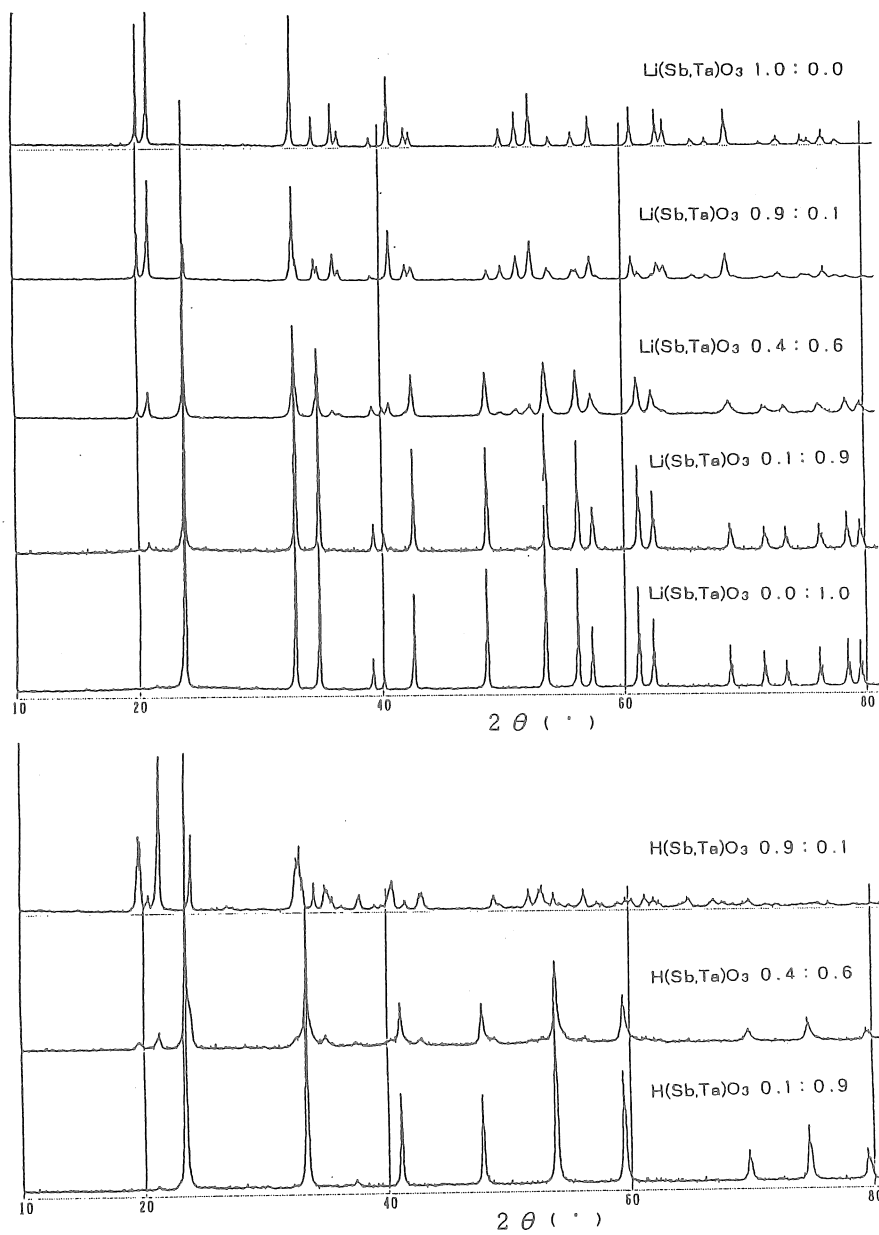


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of $\text{Li}(\text{Sb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$ and $\text{H}(\text{Sb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$

3. 2. H-SbA-TaAのpH滴定曲線および見かけの交換容量

H-SbA-TaAのリチウム吸着におけるpHの経時変化を検べた結果約2週間でほぼ一定のpH値を示した(Fig.2)。平衡時において、何れの試料についても比較的強い一塩基性酸のpH滴定曲線を示し、Taの含有量の増大と共に低meq/gの方にシフトし、既に報告した立方晶系タンタル酸(C-TaA)のpH滴定曲線の挙動は観察されなかった(Fig.3)。すなわち、酸性度の異なった複数の固体酸が存在する場合、pKa値が3以上差があれば2段階のpH飛躍が現れ、見かけ上二塩基性酸のpH滴定曲線を示すことが知られている。X線回折の結果からは顕著な固溶体の生成が確認されなかったが、pH滴定曲線が見かけ上一塩基性酸を示したことから固溶体の形成の可能性が示唆されることがわかった。

見かけの交換容量はpHが11.2で3.7meq/gを示し、理論交換容量(5.77meq/g)の64.1%を示した(Fig.4)。これは単斜晶系アンチモン酸の見かけ上の交換容量4.2meq/gその理論交換容量の5.27meq/gの値71%に近い値を示した。これはタンタル酸の固溶はむしろ直接的に関与していないと考えることができた。したがって、比較的低濃度の硝酸濃度でLi-SbA-NbAからリチウムイオンを溶離でき、見かけ上の交換容量が大であるNb:Sb = 0.2:0.8の水素イオン形のH-SbA-NbAを以下の実験を行った。

3. 3. 「かたくり温泉」水中および海水中的リチウムの回収

海水中には、リチウムが $170\mu\text{g}/\text{l}$ 溶存している。その中には多量のNaClが含有しているために分析に長時間を要することおよび微量のリチウムの吸着量を測定するためには多量の海水を必要とする。基礎的な研究をスピードアップするためにリチウム濃度が高くかつ海水組成に近い「かたくり温泉」を用いてリチウムの吸着実験を行った。交換体は主としてNb:Sb = 0.2:0.8の水素イオン形 H-SbA-NbA を用いた。

3. 3. 1. リチウム吸着の経時変化

「かたくり温泉」水からのリチウムイオン吸着の経時変化はの交換体は主としてNb:Sb = 0.2:0.8の水素イオン形 H-SbA-NbA を用い、比較のために Nb:Sb = 0:1.0 および 0.8:0.2 の H-SbA-NbA も比較のために行った。その結果、約5日間で一定の吸着量を示した。

Nb:Sb = 0.2:0.8の水素イオン形のH-SbA-NbA 試料では2.7meq/gを示し、Nb:Sb = 0.0:1.0 および 0.8:0.2 の H-SbA-NbA では0.5meq/g以下であった(Fig.5)。従って、以下の実験では Nb:Sb = 0.2:0.8 のH-SbA-NbA{以下H-Sb-NbA(0.8:0.2)}を使用した。

3. 3. 2. 「かたくり温泉」水中および海水中的リチウムの吸着

H-Sb-NbA(0.8:0.2)交換体の0.50gを60°Cの「かたくり温泉」水および海水の500ml中に浸漬した結果、前者では2.6meq Li/g見かけの吸着量が得られた(Fig.6)。比較のために海水:「かたくり温泉」の体積比を1:1および2:1に混合した溶液からの吸着量を測定した結果、それぞれ1.3および0.9meq/gの見かけの吸着量を示した。このことは、それぞれの溶液からリチウムイオンがほぼ完全に吸着したことを示す。海水中的リチウム濃度は $170\mu\text{g}/\text{l}$ で、Fig.5. 中では0.025meq/gに相当するために見かけ上ゼロを示すが

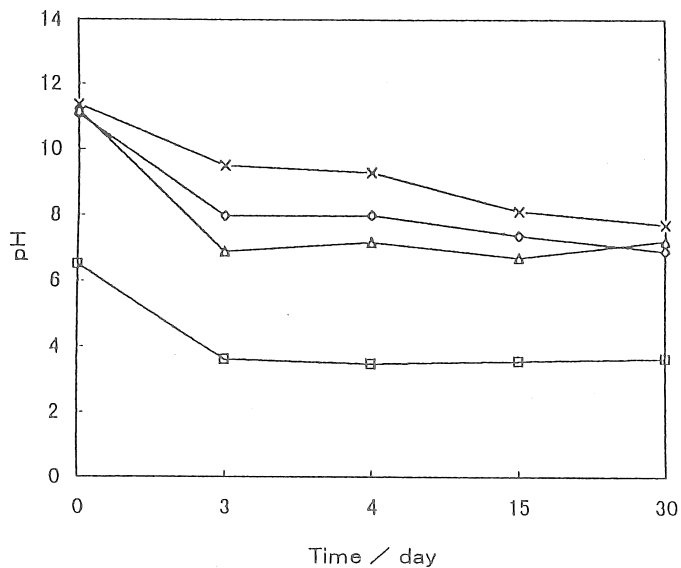


Fig. 2 Time Dependence for Adsorption of Li^+ on H-SbA-TaA

\times — (Sb,Ta) 0.1:0.9 \circ — (Sb,Ta) 0.2:0.8 $[\text{OH}^-]$ 0.5 meq/g
 \triangle — (Sb,Ta) 0.4:0.6 \square — (Sb,Ta) 0.6:0.4

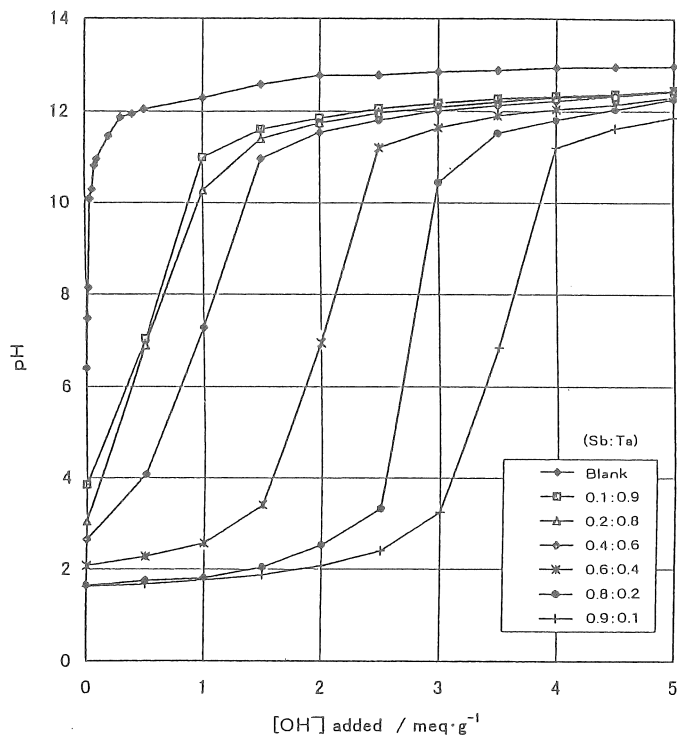


Fig. 3 pH Titration Curves of Li^+ Ion

Exchanger : H-SbA-TaA (0.20g), Soln. : 0.1M(LiOH+LiCl),
 Total vol. : 20 ml, Temp. : 30 ± 0.1 °C, Exchanging time : 20 days

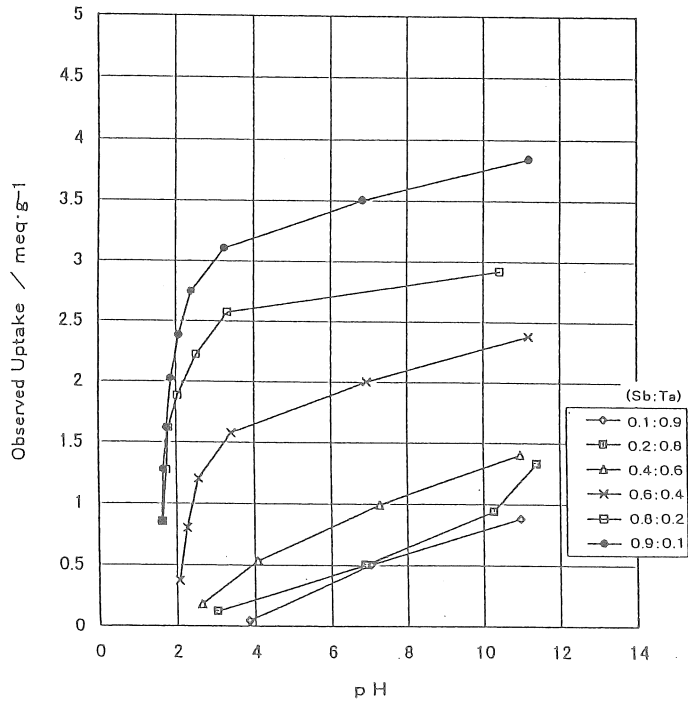


Fig. 4 Dependence of pH on Uptake of Li^+ Ion

Other Conditions are same as in Fig. 3 .

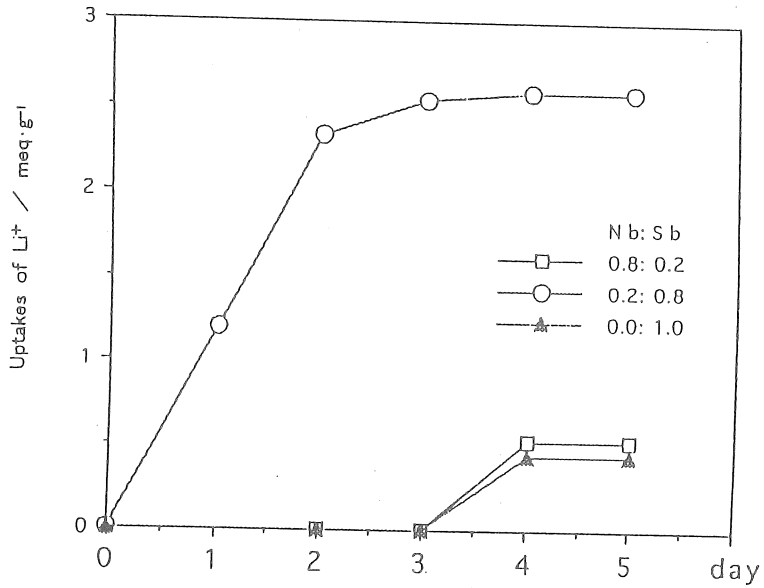


Fig. 5 Li^+ Uptakes on H-SbA-NbA Exchanger (0.2g) from KATAKURI Spa Water (200ml)

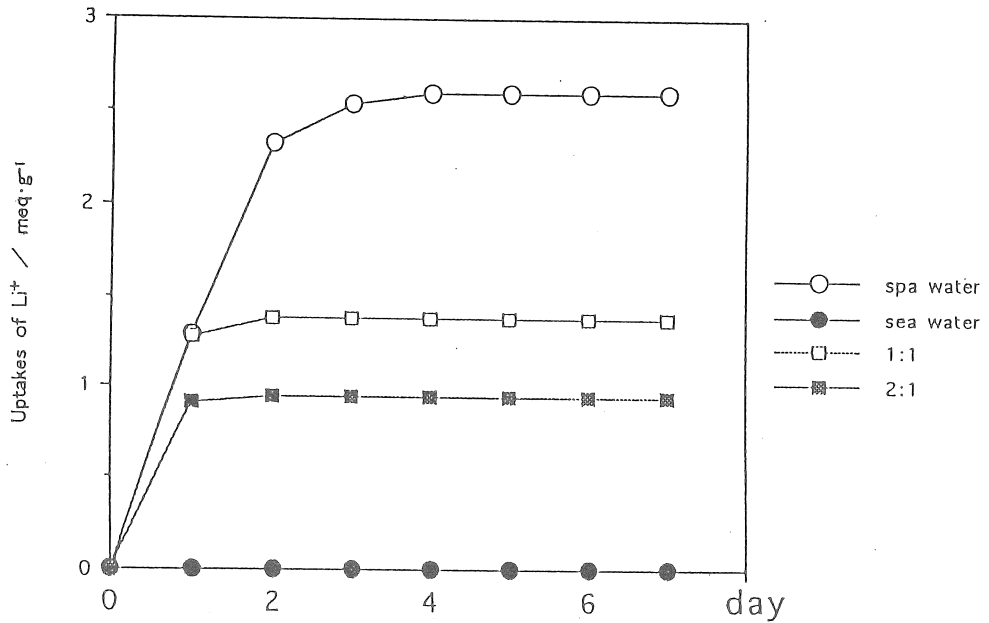


Fig. 6. Li⁺ uptakes on H-SbA-NbA exchanger(0.50g) from KATAKURI spa. water and sea water(500ml)

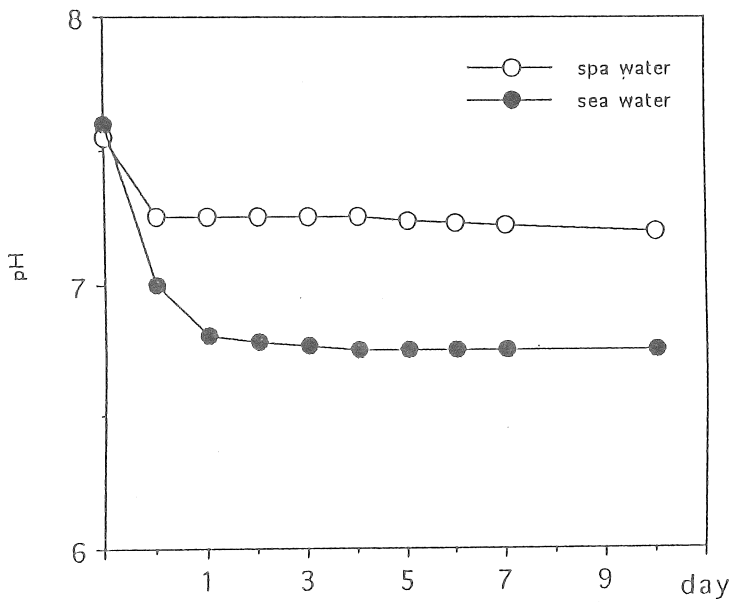
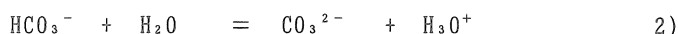
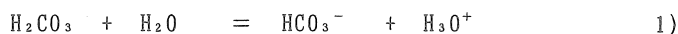


Fig. 7 pH Changes after Li⁺ Recovery by H-SbA-NbA from KATAKURI Spa Water and Sea Water

海水中のリチウムイオンはほぼ完全に吸着していると考えられた。

3. 3. 3. リチウムイオン吸着に伴う海水および「かたくり温泉水」中のpH変化

H-Sb-NbA(0.8:0.2)交換体によるリチウムの吸着は基本的に交換体中のプロトンとリチウムイオンとのイオン交換反応である。したがって、溶液中のリチウムイオンの吸着に伴って、固相からプロトンが溶液中に放出され、海水のpHを低下させることになる (Fig.7)。しかしながら、「かたくり温泉水」中のpHはほとんど変化しなかった。これは「かたくり温泉水」水には多量(1350ppm= 0.022mol/l)の炭酸水素イオンが含まれていることによると考えられる。すなわち、炭酸イオンは次のように逐次に解離する。



それぞれの pK_{a1} および pK_{a2} は6.35および10.55であり、 NaHCO_3 の等量点は $1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8.35$ であるから $\text{pH} = 7-8$ 程度のpHを示す。第2の等量点は $\text{pH} = 4$ なので、その間では緩衝効果を示す。したがって、 HCO_3^- の存在下ではこの緩衝効果によってプロトンが固相から放出されたとしても、pHは殆ど変化しないことになる。

海水中に1M HCl を添加すると急激にpHが減少し、少量の1M HCl の添加によってpHが3以下まで急速に減少する (Fig.8)。海水中にも若干の炭酸水素イオンを含んでいるために緩衝効果が観察される。それに対して「かたくり温泉水」水を1M HCl で滴定したものは強い緩衝効果を示した (Fig.9)。このことからかたくり温泉水中でリチウムイオン吸着後においてpH変化が小さいのは炭酸水素イオンによる緩衝効果によると結論することができた。滴定曲線における変曲点がすべて炭酸水素イオンに起因すると仮定して求めた値は 0.0134 mol/l を示した。分析値との違いは試料採取後の時間の経過と共に若干の炭酸ガスが放出したことによると考えられた。更に、海水に炭酸水素ナトリウムを添加した溶液のpH滴定曲線は「かたくり温泉水」水のそれと類似した曲線を示した (Fig.10)。これらのことから、「かたくり温泉水」水中からリチウムイオンの回収の際に海水中のそれと比べてpHが殆ど変化しないのは炭酸水素イオンの緩衝効果によることが結論された。

この回収法、すなわち最少量の炭酸水素イオンを添加する方法を海水に適用する際に海水のpHを変化させずにリチウムイオンだけを選択的に回収することが可能であり、環境にやさしい海水からリチウムイオンの回収法として提案できるものと考えられた。

4. 結論

1. アンチモン-タンタル複合酸 Li-SbA-TaA は Li-SbA-NbA と同様、一方の濃度が低い領域のみ相互に固溶体が形成された。
2. Li-SbA-TaA から水素イオン形 H-SbA-TaA にする際、Sb:Ta = 0.4:0.6 からSb:Ta = 0.8:0.2 のものは完全に水素イオン形にすることが困難で、リチウムイオンが固体内に残存した。

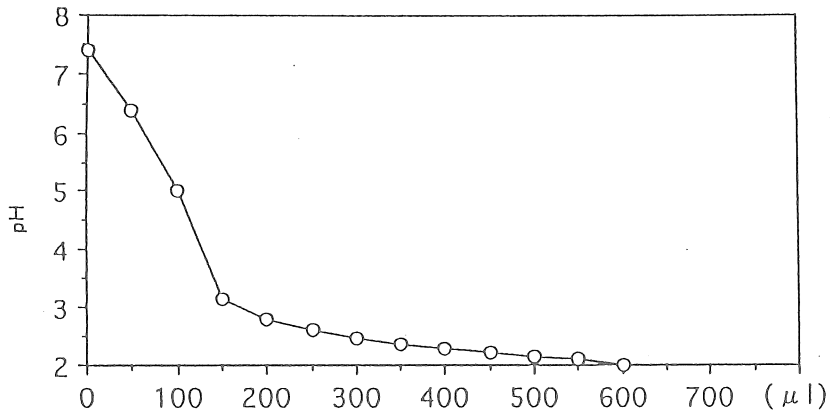


Fig. 8 pH Titration Curve of Sea Water (40ml) by 1M-HCl soln.

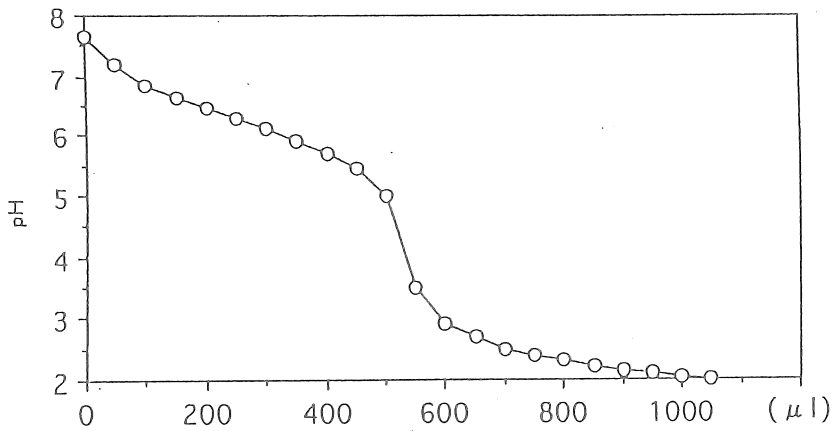


Fig. 9 pH Titration Curve of KATAKURI Spa Water (40ml) by 1M-HCl soln.

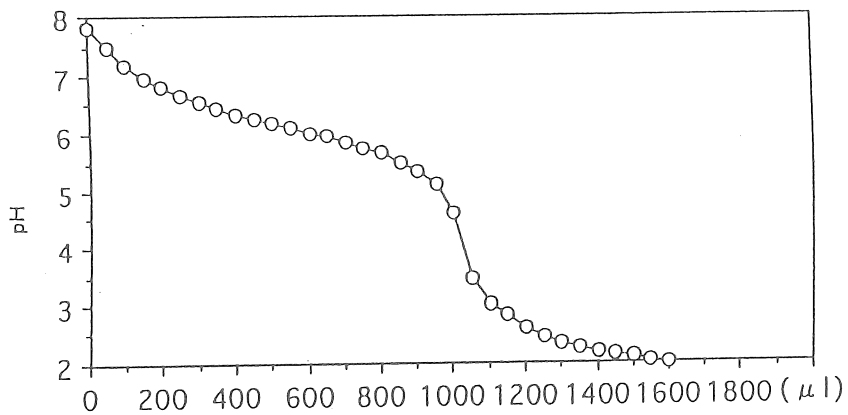


Fig. 10 pH Titration Curve of Sea Water Added NaHCO₃ (40ml) by 1M-HCl soln.

3. Nb:Sb=0.2:0.8の複合酸(H-SbA-NbA)0.2g に温泉水を室温で約1週間浸漬させてリチウムイオンの吸着の経時変化を検べた結果、約4日で一定の吸着率を示した。
4. 海水と温泉水の混合溶液からは、混合比率に相当した吸着量が得られ、海水中のリチウムイオンはほぼ完全に回収されたと考えられた。
5. Sb-NbA を添加した後のpHは海水では7.6から6.7に低下するのに対して温泉水では7.55から7.25程度に低下するに過ぎなかった。このことから炭酸水素イオンの添加によって海水のpHを大幅に変えないでリチウムを回収可能と考えられた。

5. 文献

1. Dang V.D. and Steinberg M., Energy, 1978, 3, 325
2. 加藤俊作、宮井良孝、大井健太、化学と工業、39,342,(1986)
3. M. Abe and R. Chitrakar, Hydrometallurgy, 19, 117 - 128 (1987)
4. 大井健太、宮井良孝、加藤俊作、阿部光雄、日本海水学会誌、42, 219 - 227 (1989)
5. K.Ooi,Y.Miyai,S.Katoh,and M.Abe, Chem. Lett., 1988, 989 - 992
6. K.Ooi,Y.Miyai,S.Katoh,and M.Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 407 - 411 (1988)
7. K.Ooi,Y.Miyai,S.Katoh,H.Maeda,and M.Abe, Langmuir, 5, 150 -159 (1989).
8. K.Ooi,Y.Miyai,S.Katoh,H.Maeda,and M.Abe, Langmuir, 6, 289 - 291 (1990)
9. R.Chitrakar and M. Abe, Solvent Extr. Ion Exch., 7, 721 - 733 (1989).
10. R.Chitrakar and M. Abe, Mat. Res. Bull., 23, 1231 - 1240 (1988)
11. R.Chitrakar, M.Tsuji, M. Abe, and K. Hayashi, Bull.Soc.Sea Water Sci.,44, 267 (1990)
12. 阿部光雄, R. Chitrakar, 辻 正道, 化学と工業, 42, No.7, 1224 - 1226 (1989)
13. M. Abe, R. Chitrakar, M. Tsuji and Y. Kanzaki, "Recent Developments in Ion Exchange 2" Ed. P. A. Williams and M. J. Hudson, Elsevier Appl. Sci. Publ. N. Y. USA, 1990, p. 57 - 66
14. 阿部光雄、小谷卓、粟野幸雄、平成7年度ソルトサイエンス研究財団助成研究報告集、p. , 1997.
15. Y.Inoue and M. Abe, Solvent Extr.Ion Exch., 14, 507-518(1996)
16. Y.Inoue and M. Abe, Mat. Res. Bull., 31, No.6, 691-698(1996)

Gentle Recovery of Lithium Ions from Sea Water for Protection of Environment

M. Abe (Tsuruoka National College of Technology),
T. Kotani, and S. Awano (Dept. Mat. Sci.
Tsuruoka National College of Technology)

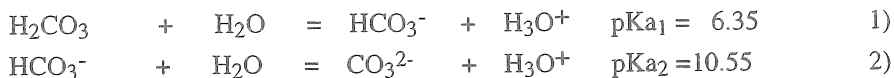
Summary

At a lithium symposium, the demand for lithium recovery was described for energy applications such as lithium battery and thermonuclear fission reactors. Several methods have been proposed for lithium recovery from sea water and brine, e.g., coprecipitation with insoluble compounds such as alminate and alminosilicates, solvent extraction, ion exchange separation by resins and so on. However, solvent extraction method is not suitable for contamination of the sea water by the solvent and reagents. The ion exchange reaction is very hopeful to apply lithium ion recovery from sea water with much less contamination. The uses of the alminate and alminosilicate, and ion exchange resins are not suitable because of low selectivity for a small amount of lithium ions in a large quantity of other alkali and alkali earth metal ions in the sea water.

In recent year, it has been found that some inorganic exchange materials such as λ -MnO₂ and monoclinic antimonite acid(M-SbA) showed an extremely high selectivity for lithium ions. The λ -MnO₂ showed topochemical reaction with redox reaction. Especially, monoclinic antimonite acid(M-SbA) showed lithium ion memory exchange behavior with high selectivity.

The addition of Nb₂O₅ or Ta₂O₅ to M-SbA (Li-Sb-NbA or Li-Sb-TaA) showed an improvement for the rate of desorption of lithium ions by proton from lithium ion form of the starting materials. The M-SbA and Nb or Ta added M-SbA are both of the strong acid type ion exchangers that release proton with high concentration by exchange of lithium ions. The release of proton with high concentration gives a contamination of sea water. More gentle change in the pH of sea water may be needed for release of proton during recovery of lithium ions.

Hydrogen carbonate showed following two step dissociations;



More gentle recovery of lithium ions from sea water was possible for protection of environment by the pH buffering effect, when sodium hydrogen carbonate has been added to the sea water before recovery of lithium ions by the hydrogen form of (H-Sb-NbA or H-Sb-TaA) ion memory exchanger.