

## リチウム吸着分離材料の高機能化に関する研究

大橋 文彦<sup>1</sup>, 三木 健<sup>1</sup>, 多井 豊<sup>1</sup>, 大井 健太<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所評価部

**概要** 海水並びに塩湖かん水からのリチウム回収には、イオン選択性を示すスピネル型マンガン酸化物系吸着材料の有用性が知られている。この吸着材料は  $\text{Li}^+$  サイズの空孔(イオン交換サイト)を多数有している為、溶液中の  $\text{Li}^+$  のみを選択的に吸着する。回収は酸性溶液を用いて  $\text{H}^+$  と交換することで  $\text{Li}^+$  溶出を行う。しかし、酸処理時のマンガン酸化物の溶解損失率が比較的高く、溶解損失を抑えることが重要な課題となっている。マンガン溶出を抑えるためには、マンガン酸化物の表面活性部位を耐酸性・耐海水性を有する材料で被覆し、かつイオン交換サイトを阻害しないような機能性材料の設計が望まれる。無機膜による被覆は、適切な物質を選択することにより、マンガン酸化物表面と化学結合を形成し、強固な膜を形成させることが可能であるため、大幅な耐酸性の向上が期待出来る。

本研究では、マンガン酸化物表面における無機酸化被膜の膜厚や化学組成を制御することにより、無機酸化被膜の構造および組成がマンガンの溶出やリチウム脱着に与える影響について検討を行った。アルミニウム、マグネシウム及びニッケルイオンを含有した水溶液を調製し、それぞれに塩基性溶液を滴下することで金属水酸化物を得た。これらの懸濁液にリチウムマンガン酸化物を分散させて前駆体を生成した後、攪拌しながら加熱乾燥した。得られた試料について空気中で  $600^\circ\text{C}$  の熱処理を行い、吸着材料検体とした。溶出試験には  $0.25 \text{ mol/L}$  塩酸を用いて、イオン濃度測定を行った。金属酸化物を被覆した吸着材料の粉末 X 線回折図形からは、リチウムマンガン酸化物に起因するピークのみが確認され、熱処理による結晶構造の変化は確認されなかった。元素分析結果より、いずれの試料においても  $2\sim 4 \text{ wt}\%$  程度の金属酸化物がリチウムマンガン酸化物表面に被覆している状態であると推測された。透過型電子顕微鏡観察からは、金属酸化物が十数 nm 程度の膜厚で被覆されている様子が確認された。金属酸化物による被覆が、リチウムマンガン酸化物表面からのマンガン溶出とリチウム脱着挙動に与える影響について評価を行った。その結果、無被覆の単体と比較して、リチウムマンガン酸化物にアルミナ被覆を行うことでリチウム脱着率はある程度低下するが、マンガンイオンの溶解損失率を  $40\%$  程度低下させることに成功した。これは金属酸化物中の金属元素の一部が、表面近傍に存在する  $\text{Mn(III)}$  との同型置換により、不均化反応によるマンガンの還元が抑制されたためと示唆された。金属酸化物被覆により、リチウムマンガン酸化物からのマンガン溶出を大幅に抑制し得る可能性があることを見出した。

### 1. 緒言

海水は多成分溶液であり、多くの有用な元素を含有する。海水中に含まれている資源的に有用な元素の一つとして、比較的高濃度 ( $0.17 \text{ mg/L}$ ) で存在しているリチウムが挙げられる。リチウムは二次電池への利用など今後の需要増が予想されており、資源的価値は高い。海水並びに塩湖かん水からのリチウム回収には、イオン選択性を示

すスピネル型マンガン酸化物系吸着材料の有用性が知られている。この吸着材料はリチウムイオンサイズの空孔(イオン交換サイト)を多数有しているため、溶液中のリチウムイオンのみを選択的に吸着する。吸着材料からのリチウムイオン脱着は、酸性溶液を用いてプロトンと交換することで行う。しかし酸処理時のマンガン酸化物の溶解損失率が比較的高く、これが吸着材料の繰り返し使用を大きく制

限している。従って、マンガンの溶解損失を低減させることが実用化において重要な課題となっている<sup>1)</sup>。

マンガンの溶出を抑制するために、マンガン酸化物の表面を耐酸性・耐海水性を有する材料で被覆し、かつイオン交換サイトに干渉しないような機能性材料の設計が望まれる。吸着材料表面に化学的安定性を賦与する方法として、有機あるいは無機膜による被覆が考えられる。この内、有機膜による被覆は、連続的な被覆層を形成するには有利であるが、マンガン酸化物との親和性が低く、界面は物理的に接触するだけであるため、耐酸性の改善効果は小さいと推察される。これに対し、無機膜による被覆は、適切な物質を選択することにより、マンガン酸化物表面と化学結合を形成し、強固な膜を形成させることが可能であるため、大幅な耐酸性の向上が期待出来る。本研究では、コスト面で有利なスピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を使用して、この表面に無機酸化物を被覆した吸着材料を合成し、酸性溶液下におけるマンガンの溶出やリチウムの脱着挙動を調査した。

## 2. 実験概要

### 2.1 金属アルコキシドによる被覆

リチウムマンガン酸化物表面に存在する水酸基及び水膜に金属アルコキシドを反応させた後、酸化物被膜を形成する方法を採用し、その手順を以下に示した。オルトケイ酸テトラメチル/メタノール溶液或いはオルトチタン酸テトライソプロピル/2-プロパノール溶液中それぞれに、飽和水蒸気圧下で24時間処理したリチウムマンガン酸化物を浸漬させて、表面水膜に酸化物オリゴマーを沈着させた。乾燥後、空气中で300℃の熱処理を行うことで反応を進行させ、酸化膜とした。溶出試験は0.25 mol/L 塩酸中に検体を分散させ、所定時間毎に溶出液を採取する方法で行った。溶液はイオン濃度測定に供した。

### 2.2 金属フッ化物微粒子による被覆

金属フッ化物微粒子を析出させた後、リチウムマンガン酸化物表面に固着させる方法を採用し、その手順を以下に示した。アルミニウム、マグネシウム及びニッケルイオンを含有した水溶液を調製し、それぞれにフッ化アンモニウム及び塩基性溶液を滴下することで金属フッ化物微粒子を得た。これらの懸濁液にリチウムマンガン酸化物を分散させて前駆体を生成した後、攪拌しながら加熱乾燥した。

得られた試料について空气中で600℃の熱処理を行い、吸着材料検体とした。溶出試験は0.25 mol/L 塩酸中に検体を分散させ、所定時間毎に溶出液を採取する方法で行った。溶液はイオン濃度測定に供した。

### 2.3 金属酸化物微粒子による被覆

金属水酸化物微粒子を析出させた後、リチウムマンガン酸化物表面に固着させる方法を採用し、その手順を以下に示した。アルミニウム、マグネシウム及びニッケルイオンを含有した水溶液を調製し、それぞれに塩基性溶液を滴下することで金属水酸化物微粒子を得た。これらの懸濁液にリチウムマンガン酸化物を分散させて前駆体を生成した後、攪拌しながら加熱乾燥した。得られた試料について空气中で600℃の熱処理を行い、吸着材料検体とした。溶出試験は0.25 mol/L 塩酸中に検体を分散させ、所定時間毎に溶出液を採取する方法で行った。溶液はイオン濃度測定に供した。

### 2.4 分析

粉末 X 線回折は Cu-K $\alpha$  線を用いた RINT2100PC/V (Rigaku)を、元素分析にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 MESA-500 (Horiba)を用いて行った。透過型電子顕微鏡観察は JEM-2010 (JEOL)を用いた。溶液分析は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICP-OES IRIS-Advantage (Thermo Sci)を使用し、マンガン酸化物単位質量当たりのマンガン溶出量及びリチウム脱着量を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 金属アルコキシドによる被覆

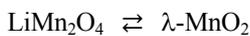
金属アルコキシドにより表面被覆した熱処理前後の吸着材料の粉末 X 線回折図形からは、リチウムマンガン酸化物に起因するピークのみが確認され、熱処理による結晶構造の変化は確認されなかった。また各吸着材料の元素分析結果を Table 1 に示した。

ケイ素及びチタンは、酸化物換算で0.3~0.6 wt%程度の割合でリチウムマンガン酸化物の表面に固着していることが確認された。これはリチウムマンガン酸化物の結晶構造と、BET 比表面積及び粒度分布測定の数値から見積もられた、表面に存在する水酸基を修飾するために必要十分以上な量である。これらの試料を用いて、シリカ・チタニアで被覆されたリチウムマンガン酸化物表面からのマンガ

ン溶出とリチウム脱着について、ICP-OES による分析を行った (Fig. 1, Fig. 2)。

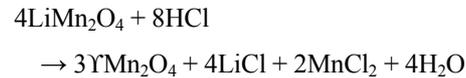
それぞれの試料に含まれるマンガン酸化物単位質量当たりから算出されたマンガン溶出量とリチウム脱着量は、酸化物被覆の有無及び熱処理前後に関わらず、無被覆のリチウムマンガン酸化物とほぼ同程度の数値を示した。即ち表面活性の高い結晶端に存在する水酸基の修飾、或いは表面水膜に酸化物を析出させる方法では、マンガンの溶出を抑制することが困難であることが明らかとなった。

スピネル型のリチウムマンガン酸化物には多くの不定比化合物が知られている<sup>2)</sup>。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のリチウムイオン抽出反応は以下のようになり、抽出・挿入反応に伴ってマンガンの酸化・還元反応が進行する。



LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、(Li)[Mn(III)Mn(IV)]O<sub>4</sub> と表され、立方最密充

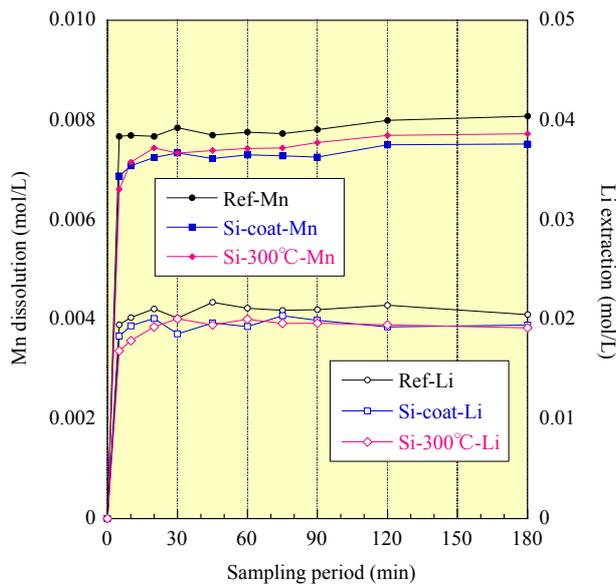
填した酸素原子間の四面体 8a サイトにリチウムが、八面体 16d サイトに 3 価と 4 価のマンガンを位置している<sup>1,3)</sup>。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルを酸処理すると、スピネル構造を保ったままリチウムが抽出され、λ-MnO<sub>2</sub> が得られる。Hunter は、酸処理によるリチウムイオン抽出反応時に、マンガンの溶解が観察されることから、以下の反応式を提案している<sup>4)</sup>。



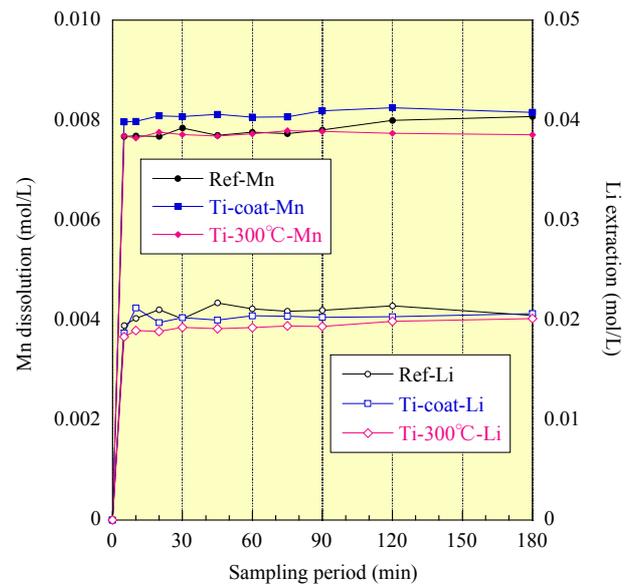
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が、その内部を電子とリチウムイオンが自由に動き回る均一固相酸化還元系となっており、リチウムイオン抽出に伴う過剰な電子は粒子表面に移動し、表面のマンガンを還元し、Mn<sup>2+</sup>として溶解させることによる。表面では不均化反応が進行するために、全体として結晶構造を壊さずに四面体型空隙と、Mn(IV)から成る λ-MnO<sub>2</sub>(γMnO<sub>2</sub>) が生成することになる。一方、λ-MnO<sub>2</sub> へのリチウムイオン

**Table 1.** Elemental analysis of metal-oxide-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> before and after heating

Specimen / Content (wt%)	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Si-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.49	0.51	-
Si-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (300°C)	99.39	0.61	-
Ti-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.71	-	0.29
Ti-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (300°C)	99.67	-	0.33

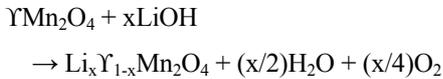


**Fig. 1.** Dissolution and extraction tests of silica-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> before and after heating



**Fig. 2.** Dissolution and extraction tests of titania-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> before and after heating

挿入反応も、通常のイオン交換反応ではなく酸化還元反応で進行する。リチウムイオンの挿入に際し、マンガンは4価から3価に還元され、それに伴い水中の水酸化物イオンが酸化され、酸素ガスとなって放出される。



上記の反応式より、表面に存在する Mn(III)を異種金属で置換することでマンガンの不均化反応を制御すれば、酸処理時のマンガンの溶出を大幅に抑制することが期待される。またこの手法とは別に、物理的に強固なフッ化金属膜を表面に形成させることで、同様の効果を発現する可能性があると考えられる。

### 3. 2 金属フッ化物微粒子及び金属酸化物微粒子による被覆

金属フッ化物微粒子及び金属酸化物微粒子により表面被覆した熱処理前後の吸着材料の粉末 X 線回折図形からは、リチウムマンガン酸化物に起因するピークのみが確認され、熱処理による結晶構造の変化は確認されなかった。また各吸着材料熱処理後の元素分析結果を Table 2 及び Table 3 に示した。

Table 2 には、それぞれの試料の金属含有率から見積もられた金属フッ化物の数値を示した。導入された元素の種類によってその含有率に差異はあるが、いずれの試料においても、数 wt%程度の金属フッ化物或いは金属酸化物がリチウムマンガン酸化物表面に被覆している状態で

あると推測された (Table 2, Table 3)。透過型電子顕微鏡観察から得られた代表的なイメージを Fig. 3 に示した。マグネシアを被覆した系では、金属酸化物が十数 nm 程度の膜厚で試料表面に被覆されている様子が確認された。これらの試料を用いて、金属フッ化物微粒子及び金属酸化物微粒子による表面被覆が、リチウムマンガン酸化物のマンガン溶出とリチウム脱着挙動に与える影響について ICP-OES による評価を行った (Fig. 4, Fig. 5)。

Fig. 4 に示した結果より、金属フッ化物による表面被覆はマンガンの溶出率を最大で 24%程度低下させることが出来たが、同時にリチウム脱着率が 21%低下した。金属フッ化物膜はマンガンの溶出抑制に効果的であるが、リチウ

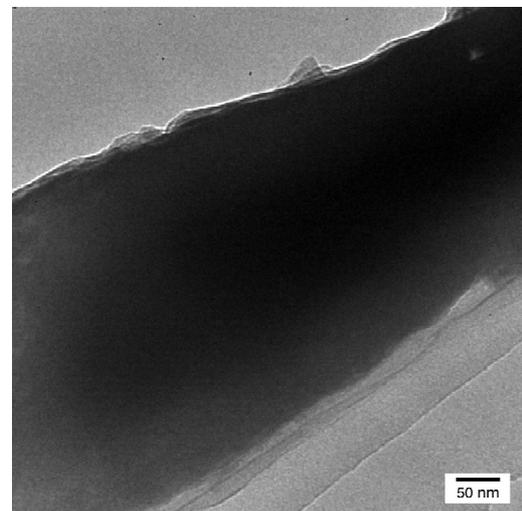


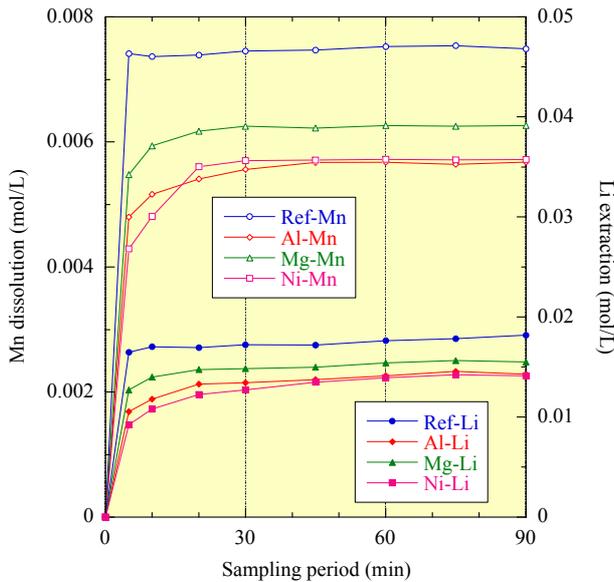
Fig. 3. TEM image of MgO-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after heating

Table 2. Elemental analysis of metal-fluoride-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after heating

Specimen / Content (wt%)	MnO <sub>2</sub>	Al(F)	Mg(F)	Ni(F)
Al-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	96.46	3.54	-	-
Mg-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.03	-	0.97	-
Ni-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95.03	-	-	4.97

Table 3. Elemental analysis of metal-oxide-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after heating

Specimen / Content (wt%)	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	NiO
Al-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	97.91	2.09	-	-
Mg-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	98.18	-	1.81	-
Ni-coated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95.95	-	-	4.05

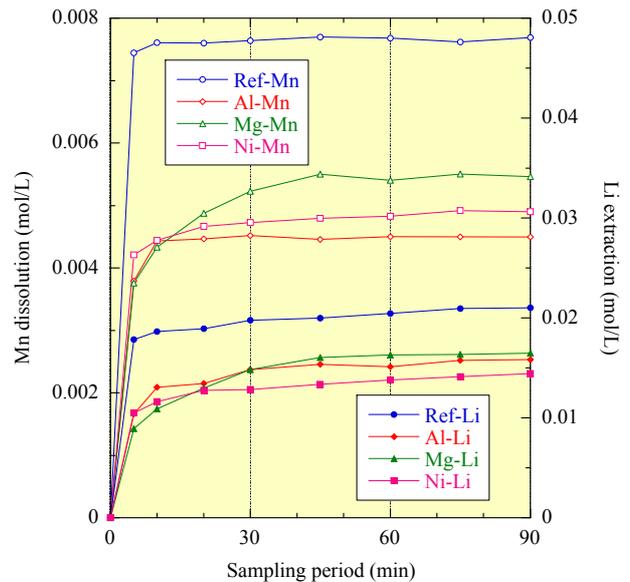


**Fig. 4.** Dissolution and extraction tests of metal-fluoride-coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  after heating

ムの交換サイトにも同時に干渉し、リチウム脱着能力を低下させることが明らかとなった。Fig. 5 の結果から、無被覆の単体と比較して、リチウムマンガン酸化物にアルミナ被覆を行うことでリチウム脱着率を 24%減と抑えながら、マンガンイオンの溶解損失率を最大で 42%程度低下させることに成功した。これは金属酸化物中の金属元素の一部が、表面近傍に存在する Mn(III)との同型置換により、不均化反応によるマンガンの還元が抑制されたためと示唆された。このように、金属酸化物被覆により、リチウムマンガン酸化物からのマンガン溶出を大幅に抑制し得る可能性があることを見出した。金属酸化物被覆割合と熱処理条件を最適化することで、マンガン溶出とリチウム脱着を同時に制御出来る材料の合成が期待される。

#### 4. 今後の方針

リチウムマンガン酸化物表面への均一な表面被覆が可能となるような前駆体の乾燥方法を検討すると同時に、マンガン溶出とリチウム脱着にバランスの取れた吸着材料を



**Fig. 5.** Dissolution and extraction tests of metal-oxide-coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  after heating

構築するために、リチウムマンガン酸化物表面に被覆する金属酸化物量を変化させた材料を合成し、その溶出挙動について調査を進める。またリチウムイオンを含有した疑似塩湖かん水を用いて、合成された材料によるリチウムの吸着と酸性溶液による脱着を行い、繰り返し耐久性を評価する。

#### 参考文献

- 1) 大井健太, “無機イオン交換体”, NTS, p.194 (2010)
- 2) K. Ooi, *J. Ion Exchange*, **12**, 47 (2001)
- 3) L. Wang *et al.*, *J. Solid State Ionics*, **177**, 121 (2006)
- 4) J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981)

#### 謝辞

本研究は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団平成 23 年度研究助成により支援されました。関係各位に感謝の意を表します。

## Synthesis and Properties of Advanced Lithium Ion Adsorbent

Fumihiko Ohashi <sup>1</sup>, Takeshi Miki <sup>1</sup>, Yutaka Tai <sup>1</sup> and Kenta Ooi <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Material Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>2</sup> Evaluation Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### Summary

The international market share of lithium being used in many fields has grown significantly over last few years. The interest in lithium sources has been increasing because of its wide applications to lithium-ion rechargeable batteries and other compounds. Lithium is found in lakes and brines, and exist in several minerals such as spodumene, petalite, lepidolite, and amblygonite. Seawater is also considered as a vast source of lithium, although the concentration of lithium is 0.17 mg/L. Spinel-type manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) is a suitable material for its remarkably high selectivity for lithium ions in the aqueous phase, but it has a low chemical stability against lithium insertion-extraction reaction. The purpose of this study is to improve the chemical stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for the recovery of lithium from brine and/or seawater. A series of metal-oxide-coated lithium ion adsorbents was synthesized, adding different metal-hydroxide precursors (Al, Mg and Ni) on spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  followed by oxidation at 600°C. It was recognized by X-ray diffraction that spinel-type structure was maintained after heating. Transmission electron microscopy revealed that their surface was partially covered with metal-oxide layers with a thickness range of 10-15 nm. Loaded metal-oxide contents were 2.09 wt% of Al, 1.81 wt% of Mg and 4.05 wt% of Ni, respectively. The influence of metallic species on chemical stability of resulting materials using 0.25 mol/L HCl for 90 min was investigated by inductively coupled plasma spectroscopy. As a result, alumina-coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  showed lower manganese dissolution (42% decrease) and similar lithium extraction, compared with that of the raw  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It was caused by  $\text{Al}^{3+}$  being well substituted to  $\text{Mn}^{3+}$  in the spinel lattice. Works on finding eluents with higher lithium uptake and less manganese dissolution under multi-cycle operation is now in progress.