

リチウム吸着分離材料の高機能化及び実用化に関する研究

大橋 文彦¹, 三木 健¹, 多井 豊¹, 大井 健太²

¹産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門,

²産業技術総合研究所評価部

概要 出力及びエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池は、携帯用 IT 機器や電気自動車等に使用されており、その需要は国内のみならず世界的に年々拡大している。現在のリチウム粗原料生産は、塩湖かん水資源からの採取が主流を占めている。しかし、リチウム埋蔵量の多い塩湖では不純物である硫酸塩やマグネシウム成分が多く、天日濃縮等の既存技術の適用が困難であり、新規生産法の確立が急務とされている。かん水からのリチウム回収には、高い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存在が知られている。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ことができる。回収は酸溶液を用いてプロトンと交換することでリチウムイオン溶出を行う。しかし、酸処理時にマンガン酸化物が溶出するため、その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、表面活性部位を安定化し、かつ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。

本研究では、スプレードライイング法及び湿式混練法を用いて、スピネル型リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$) の表面を、より均一な無機酸化物層で被覆し、吸着性能の低下を抑えつつ耐酸性を向上させた吸着剤への改良を検討した。アルミニウム、マグネシウム、ニッケル或いは鉄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 pH 7~10 付近に到達するまで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、スプレードライヤ或いは湿式混練法により乾燥した。得られた試料について空气中で 400°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 mol/L 硫酸を用いて、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 3~10 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。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、無被覆の場合と比較して、リチウムマンガン酸化物に湿式混練法を用いてアルミナ被覆を行った試料では、リチウム脱着率を 15% 減と抑えながら、マンガンイオンの溶解損失率を最大で 25% 程度まで低下させることに成功した。pH 7 で調製した前駆体のスプレードライヤによる乾燥では、吸着剤表面に耐酸性皮膜を形成することが困難であり、水酸化物オリゴマーを形成する領域である pH 10 付近での湿式混練法が有効であることが明らかとなった。

1. 緒言

出力及びエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池は、携帯用 IT 機器や電気自動車等に使用されており、その需要は国内のみならず世界的に年々拡大している。現在のリチウム粗原料生産は、塩湖かん水資源からの採

取が主流を占めている。しかしリチウム埋蔵量の多い塩湖では不純物である硫酸塩やマグネシウム成分が多く、天日濃縮等の既存技術の適用が困難であり、新規生産法の確立が急務とされている^{1,2)}。かん水からのリチウム回収には、高いイオン選択性を示すスピネル型マンガン酸化物

系吸着材料の存在が知られている。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ことができる。回収は酸溶液を用いてプロトンと交換することでリチウムイオン溶出を行う。しかし酸処理時にマンガ酸化物が溶出するため、その損失を抑えることが重要な課題となっている。マンガ溶出を抑えるためには、表面活性部位を安定化し、かつ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。

マンガ酸化物の溶出メカニズムは、Mn(III)の不均化反応に伴う Mn(II)の生成であるとされている。異種金属のマンガ酸化物への添加は不均化反応を抑制する効果があるため、マグネシウム、アンチモン及びニオブ等を導入したマンガ酸化物の合成が報告されている。その結果、酸処理時のマンガの溶出性は低下し安定性は向上したが、リチウムイオンの吸着量は大幅に低下した³⁻⁵⁾。現在までスピネル型マンガ酸化物を越える性能の吸着剤は開発されていない。そこで表面部位に露出している Mn(III)のみを異種金属で置換すれば、リチウムイオンの吸着量を低下させることなく不均化反応の抑制が期待できる。

昨年度の当財団からの研究助成において、リチウム吸着分離材料(LiMn₂O₄)の機能性向上を目的として、表面水酸基或いは表面吸着水膜に金属アルコキンドを反応して得られるシリカ・チタニアによる被覆や、金属酸化物を用いた被覆による耐酸性向上に関する研究を行った。その結果、表面への金属酸化膜被覆が耐酸性向上に一定の効果があることを明らかにした。今年度は金属酸化膜被覆に関する研究を更に掘り下げる。スピネル型リチウムマンガ酸化物(Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄)の表面に存在するマンガの一部を、他の金属イオンで同型置換或いは被覆することにより得られる材料について、金属種がマンガの溶出速度やリチウムイオン脱着能に与える影響について検討し、リチウムイオン脱着能力と耐酸性についてバランスのとれたマンガ酸化物吸着材料の設計技術の確立に関する研究を行う。

2. 実験概要

2.1 金属酸化物被覆とスプレードライヤによる乾燥

金属水酸化物を析出させた後、リチウムマンガ酸化

物(Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄)表面に析出物を固着させる方法を採用し、その手順を以下に示した。リチウムマンガ酸化物は、固相反応で合成されたものを使用した。アルミニウム、ニッケル及び鉄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 pH 7 付近に到達するまで滴下することで、金属水酸化物を得た。これらの溶液にリチウムマンガ酸化物を分散させて前駆体を生成した後、スプレードライヤ(ヤマト科学製 ADL311 型)により乾燥した。この時の乾燥条件は、入口温度 200℃、熱風流量 0.4 m³/min、噴霧圧力 0.05 MPa である。得られた試料について空気中で 400℃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 硫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 湿式混練法による金属酸化物微粒子の被覆

金属水酸化物オリゴマーを析出させた後、リチウムマンガ酸化物表面に析出物を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 pH 10 付近に到達するまで滴下することで金属水酸化物オリゴマーを得た。これらの懸濁液にリチウムマンガ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 400℃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 硫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 分析

粉末 X 線回折は Cu-K α 線を用いた RINT2100PC/V (リガク)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(堀場製作所)を用いて行った。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、マンガ酸化物単位質量当たりのマンガ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 金属酸化物被覆とスプレードライヤによる乾燥

金属酸化物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。更に金属酸化物はアモルファス状態であることが推察された。また各吸着材料の元素分析結果を **Table 1** に示した。アルミニウム、ニッケル及び鉄は、酸化物換算で 3~10 wt%程度の割合でリチウムマンガ酸化物の表面に固着していることが確認された。これらの試料を用いて、金属酸化物被覆されたリチウムマンガ酸化物表面からのマンガ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**)。また、無被覆リチウムマンガ酸化物のリチウム脱着率とマンガ溶出率を 100 としたときの酸化物被覆リチウムマンガ酸化物のリチウム脱着率とマンガ溶出率を、それぞれリチウム相対脱着率、及び、マンガ相対溶出率と定義し、**Fig. 2** に示した。これらの結果から、ニッケル酸化物被覆を行うことで、マンガ溶出率は無被覆試料よりも高くなり、それに対しリチウム脱着率が低下する挙動を示した。また、アルミニ

ウム及び鉄被覆を行った吸着剤では、マンガ溶出率は抑制されたが、リチウム脱着率が大幅に低下する傾向を示した。この原因は、液性が pH 7 付近では、酸化物膜前駆体として生成する水酸化物オリゴマーの熟成が不十分であるため、吸着剤表面での酸化物被覆が不均質となったためと考えられる。このように、pH 7 で調製した前駆体のスプレードライヤによる乾燥では、吸着剤表面に耐酸性皮膜を形成することが困難であることが明らかとなった。

リチウム篩材料の前駆体となるスピネル型のリチウムマンガ酸化物には、多くの不定比化合物が知られている。スピネル型リチウムマンガ酸化物の典型的な化合物とリチウム抽出反応は以下の3つである。

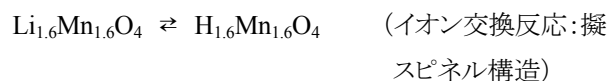
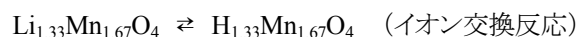


Table 1. Elemental analysis of metaloxide-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (spray-drying)

Specimen / Content (wt%)	MnO_2	Al_2O_3	NiO	Fe_2O_3	K_2O
Al-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	83.512	3.42	-	-	13.068
Ni-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	87.870	-	11.385	-	0.745
Fe-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	77.626	-	-	9.821	12.553

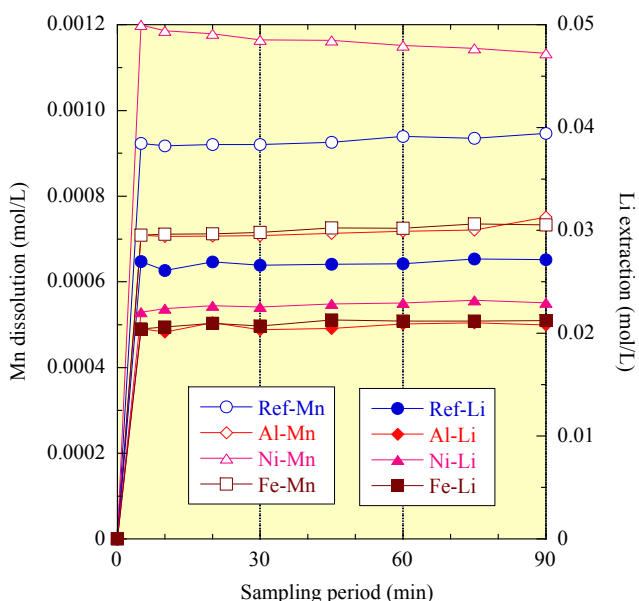


Fig. 1. Dissolution and extraction test of metaloxide-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (spray-drying)

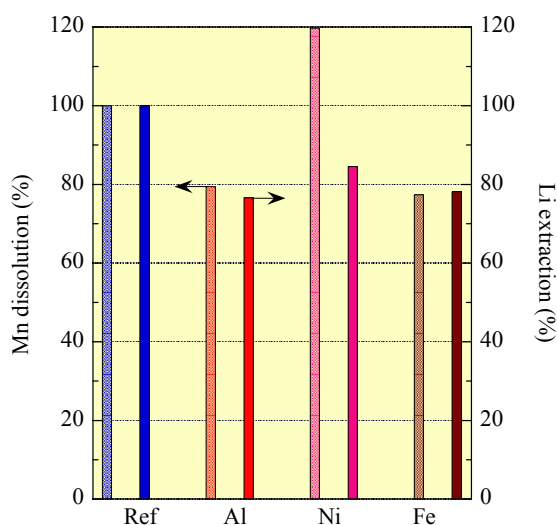


Fig. 2. Ratio of Mn-dissolution and Li-extraction of metaloxide-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (spray-drying)

LiMn₂O₄は、(Li)[Mn(III)Mn(IV)]O₄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(()は四面体型サイト、[]は八面体型サイトを示す)。LiMn₂O₄の場合、リチウムの抽出によってマンガンの価数が上昇、リチウムの挿入によって低下し、リチウムイオンによる酸化還元反応が起きている。Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄は、八面体中のマンガンの一部がリチウムに置換した構造を取り、マンガンは全て4価となり(Li)[Li_{0.33}Mn(IV)_{1.67}]O₄と書くことが出来る。この場合、理論的にはマンガンは全て4価であるのでリチウムイオンの抽出・挿入反応は酸化還元反応ではなく、Li⁺/H⁺イオン交換反応で進む。酸化還元反応では、酸処理によるリチウムイオン抽出時に Mn(III) の不均化反応が進みマンガンの溶解が起こるが、イオン交換反応ではそのような溶解反応が殆ど起こらずリチウム吸着剤として繰り返し利用出来る。しかし実際 Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄は準安定相で

あるため、別の相が形成され易く、Mn(III)の生成を抑えることが重要となる⁶⁾。

3.2 湿式混練法による金属酸化物微粒子の被覆

湿式混練法により金属酸化物微粒子を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。X 線的には被覆された金属酸化物は非晶質であることが確認された。また各吸着材料熱処理後の元素分析結果を Table 2 に示した。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。これらの試料を用いて、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. 3 及び Fig. 4 に

Table 2. Elemental analysis of metaloxide-coated Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ (impregnation)

Specimen / Content (wt%)	MnO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	NiO	K ₂ O
Al-coated Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	79.757	7.133	-	-	13.111
Mg-coated Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	90.091	-	5.233	-	4.676
Ni-coated Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	79.987	-	-	11.757	8.256

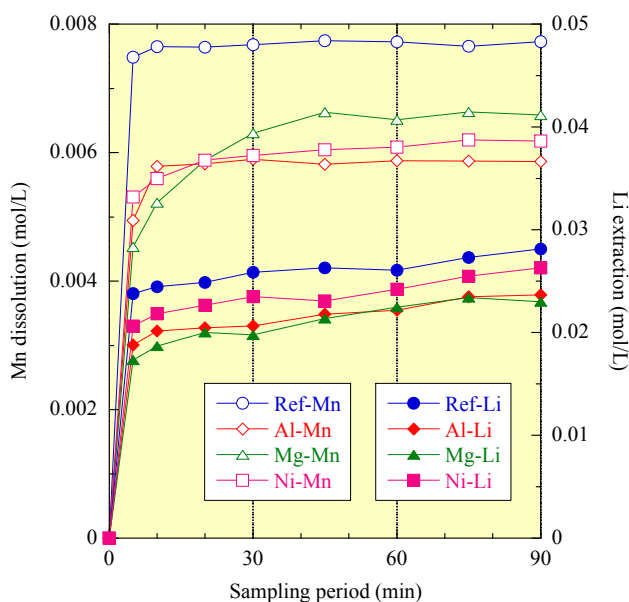


Fig. 3. Dissolution and extraction test of metaloxide-coated Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ (impregnation)

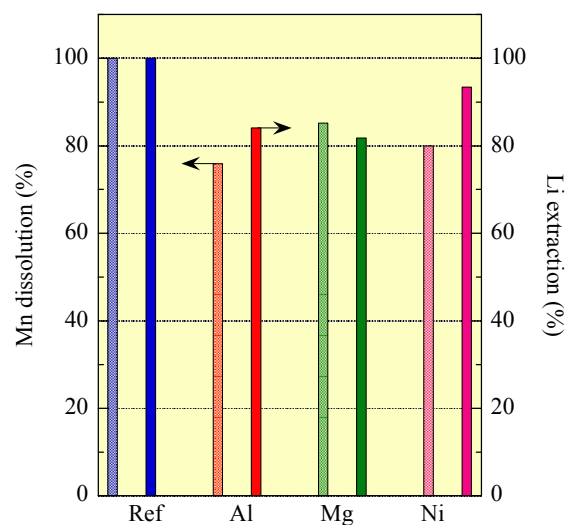


Fig. 4. Ratio of Mn-dissolution and Li-extraction of metaloxide-coated Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ (impregnation)

示した結果より、無被覆の単体と比較して、アルミニウム或いはニッケル酸化物被覆を行うことで、マンガン溶出を抑制しつつ、リチウム脱着を維持出来る傾向にあることが判明した。特にリチウムマンガン酸化物にアルミナ被覆を行った試料では、リチウム脱着率を 15%減と抑えながら、マンガンイオンの溶解損失率を最大で 25%程度まで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るが、そうであるならば、スプレードライヤによる乾燥工程を導入した試料についても、同様の結果が期待される筈である。この要因として考えられるのは、液性が pH 7 付近では、酸化物膜前駆体として生成する水酸化物オリゴマーの熟成が不十分であるため、吸着剤表面での酸化物被覆が不均質であったためと考えられる。オリゴマー化を経由した金属酸化物と、それに伴うであろう Mn(III)の同型置換のメカニズムは明らかになっていないが、結果として、pH 7 で調製した前駆体のスプレードライヤによる乾燥では、吸着剤表面に耐酸性皮膜を形成することが困難であり、pH 10 付近での湿式混練法が有効であることが明らかとなった。スプレードライヤによる乾燥方法は有効であることが期待されるが、水酸化物オリゴマーを形成する領域での pH 調整が重要であることが認識された。

4. 今後の研究

リチウム回収に向け、リチウムイオンを含有した塩湖か

ん水を用いて、金属酸化物被覆されたスピネル型マンガン酸化物によるリチウム吸着と酸性溶液によるリチウム脱着を行い、繰り返し耐久性試験を実施する。更に、前駆体の液性をアルカリ側に傾けた試料のスプレードライヤによる乾燥を行うことで、より均一な酸化膜被覆の可能性を模索する。

参考文献

- 1) U.S. Geological Survey, “Mineral Commodity Summaries-Lithium”, pp.94-95 (2012)
- 2) J.W. An, D.J. Kang, K.T. Tran, M.J. Kim, T. Rim, T. Tran, *Hydrometallurgy*, **117-118**, 64-70 (2012)
- 3) R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Makita, Y. Miyai, K. Ooi, *J. Mater Chem.*, **10**, 2325-2329 (2000)
- 4) M. Li-wen, C. Bai-zhen, S. Xi-chang, Z. Kun, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 1660-1664 (2011)
- 5) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh K. Ooi, *Chem. Mater.*, **5**, 311-316 (1993)
- 6) 大井健太, “無機イオン交換体”, NTS, pp.131-132 (2010)

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 24 年度研究助成(助成番号 1204)および平成 23 年度貿易投資円滑化支援事業(実証事業・鉱物資源案件)により支援されました。関係各位に感謝の意を表します。

Practical Application of Advanced Lithium Ion Adsorbent

Fumihiko Ohashi¹, Takeshi Miki¹, Yutaka Tai¹ and Kenta Ooi²

¹ Material Research Institute for Sustainable Development,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

² Evaluation Development,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Summary

A demand for lithium is forecasted to increase by up to 60%, from 102,000 tons to 162,000 tons of Li_2CO_3 equivalent, in the next 5 years with the application on batteries occupying a large percentage (40,000 t) of this growth. Lithium is found in lakes and brines, and exists in several minerals such as spodumene, petalite, lepidolite, and amblygonite. Seawater is also considered as a great source of lithium, although the concentration of lithium is 0.17 ppm. Until now lithium has been produced mostly from brines which contain 300~1,600 ppm. The current resource of lithium in brines is *ca.* 52.3 million tons of lithium equivalent; lithium from mineral resources is 8.8 million tons. Uyuni (Bolivia) brine's lithium reserve is estimated to be 5.4 million tons, but it contains saturated levels of Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-} , and high Mg^{2+} . New process scheme "Recovery of lithium from brine" needs to be developed. Spinel-type manganese oxide ($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$) is a suitable material for its remarkably high selectivity for lithium ions in the aqueous phase, but it has a relatively low chemical stability against lithium insertion-extraction reaction. During acid treatment Mn(III) in $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ will be turned into Mn(IV) and Mn(II) in disproportion. Mn(IV) remains in the spinel skeleton and Mn(II) is dissolved in an acidic solution to trigger the spinel structure collapse gradually. The purpose of this study is to improve the chemical stability of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ for the recovery of lithium from brine. A series of metaloxide-coated lithium ion adsorbents was synthesized by an impregnation method in pH under control, adding different metal-hydroxide precursors (Al, Mg and Ni) on spinel $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ followed by oxidation at 400°C. It was recognized by X-ray diffraction that the spinel-type structure was maintained after heating. Loaded metal-oxide contents were 7.1 wt% of Al, 5.2 wt% of Mg and 11.8 wt% of Ni, respectively. The influence of metallic species on chemical stability of resulting materials using 0.25 mol/L H_2SO_4 for 90 min was investigated by inductively coupled plasma spectroscopy. As a result, alumina-coated $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ showed lower manganese dissolution (25% decrease) and similar lithium extraction, compared with that of the raw $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$. It is revealed that the impregnation method and the pH adjustment are important in the region forming metal oxide oligomers as precursors.