電気化学法による海水中有用金属イオン選択分離回収法の開発

官 国清,阿布 里提

弘前大学北日本新エネルギー研究所

概 要 海水中には、様々な有用金属資源が溶存しており、その絶対量の大きさから、資源枯渇問題解決の手法の一つとして注目されている。しかし、海水中に存在する高付加値金属の濃度は希薄であるため、経済的にかつ高効率的な 回収技術の開発が期待されている。

これまでに、海水中から高付加値元素の選択的回収方法として、溶媒抽出法や、共沈殿法及び吸着法などが検討されている。特に、経済性、操作性、回収効率等の面から最も有望であるのが吸着法であるが、吸着した元素の脱着と吸着 材再生の場合、大量の酸の使用と廃水発生の恐れがある。

そこで、本研究では海水中微量のリチウムの高効率分離回収に着目し、電気化学的に制御できるイオン分離法 (Electrically switched ion exchange, ESIX)を用いて模擬海水からリチウムイオンの同時分離と回収方法を検討した。この 方法は、イオン交換と電気化学を組み合わせて、低酸化還元電位制御により電気活性イオン交換膜を被覆した電極に金 属イオンを選択的に吸着かつ可逆的に脱着できる。特に吸着した金属イオンの脱着は電気で制御され、溶液中の金属イ オン濃度と全く関係はないため、金属イオンを回収分離する場合、最少量の回収液で金属イオンを最大限に濃縮するこ とが可能となる。

この技術の鍵として、高選択性・高安定性・大イオン交換容量が有する電気活性イオン交換膜が必要不可欠ため、本研究では、ワンステップユニポーラパルス電着重合法(One-step unipolar pulse electro-polymerization (UPEP) method)を開発し、リチウムイオンに対して高い選択性を有するスピネル型リチウムマンガン酸(LiMn₂O₄)ナノロード粒子と導電性ポリマーポリビロール(Polypyrrole, PPy)を電極表面に複合化して、リチウムイオンに高い選択性を示す PPy /LiMn₂O₄ 複合電気活性イオン交換膜の創製に成功した。0.5 M のリチウムイオン溶液中に得られた複合電気活性イオン交換膜のイオン交換障のイオン交換容量は 39.9 mg/g であり、5 回の連続イオン吸着・脱着サイクルを繰り返しても、膜のイオン交換存量は殆ど変らなかった。また、0.005 M Li⁺と 0.495 M Na⁺混和溶液を用い、Li⁺イオンに対して複合電気活性イオン交換膜の選択分離特性を測定した結果、Li⁺/Na⁺の分離係数は 124 に達した。

1.緒 言

海水中には、様々な有用金属資源が溶存しており、その絶対量の大きさから、資源枯渇問題解決の手法の一つとして注目されている。これまで、実用的に回収・利用されている海水中の成分は比較的濃度が高い塩化ナトリウム(食塩)、塩化マグネシウム(にがり)、臭素、ヨウ素など限定されている^{1,2}。海水中に存在する高付加値金属(例えば、ウラン、金、リチウム等)の濃度は希薄であり、経済的にかつ高効率的に回収することが極めて困難である。した

がって、海水中の低濃度の有用金属イオンを効率的な回 収技術の開発が期待されている。これまでに、海水中から 高付加値元素の選択的回収方法として、溶媒抽出法や、 共沈殿法や吸着法などは挙げられている。その中で、経 済性、操作性、回収効率等の面から最も有望であるのが 吸着法であるが、吸着した元素の脱着と吸着材の再生の 場合、大量の酸の使用と廃水の発生の恐れがある。

リチウムは、ノートパソコンや、カメラや、携帯電話や、電気自動車やプラグインハイブリッド車(PHV)等で用いられ

る高エネルギー密度を有するリチウムイオン電に必要不 可欠原料である。電気自動車等の普及とともに、リチウム の需要が急速に拡大している。リチウム資源は主に塩湖 かん水と鉱石の2種類であり、両者を合わせて資源量は 金属リチウム換算で3,400万トンしかない^{1,2}。一方、海水 中のリチウム濃度は平均0.17 ppmしかないが、組成が安 定していることと海水の総量は14億km³に達するため、 海水中のリチウム資源量も莫大と言える。特に四方を海で 囲まれた日本においては海水からリチウムを回収するの は大きな意義があると考えられる。

リチウム濃度が希薄である海水から、効率的かつ経済 的にリチウムを回収するには、天日濃縮法、溶媒抽出法、 共沈殿法のほかに新規回収法を開発しなければならない。 これまでは、リチウムイオンを選択的に吸着できる吸着材 を用い海水からリチウムを吸着・回収する方法が主流であ った。リチウム吸着剤としては有機系、無機系及び有機無 機複合系吸着剤があるが、有機系吸着剤は一般的にリチ ウム選択性や吸着能力が低い。一方、無機吸着剤はリチ ウム選択性や吸着能力が高いため、多くの報告例があり、 アルミニウム型、複合アンチモン型、層状化合物型、イオ ン形状記憶型などリチウム吸着剤を開発されている。これ らの中では、特に、イオン形状記憶型吸着剤の一種であ るスピネル型マンガン酸化物が最も有望な吸着剤となっ ている。1.2イオン形状記憶型吸着剤の合成は、まず、酸化 物等の無機化合物中に溶融インターカレーション法によ ってリチウムイオンを導入したあと、加熱処理によって固め 鋳型を生成させ、その後、骨格構造をあまり変えないで導 入したリチウムイオンを抽出して、リチウムイオン欠陥を有 する多孔結晶型の吸着剤を得る二段階の反応によって行 われている。この方法によって、リチウムマンガン酸 (LiMn₂O₄)、リチウムチタン酸(Li₂TiO₃)、リチウムアンチモ ン酸(LiSbO₃)、リチウムニオブ酸(LiNbO₃)などを前駆体 としたリチウムイオン記憶型吸着剤を合成した。その中で、 スピネル型酸化マンガン系吸着剤は最も高いリチウム吸 着容量と選択性を持つため、多くの研究が行われてきた。 特に LiMnO2 から得られた前駆体(Li1.6Mn1.6O4)を酸処理 して得られたH1.6Mn1.6O4という吸着剤は海水から吸着剤1 gあたり40mg以上の高いリチウムを吸着することができた。 しかし、吸着したリチウムを酸で溶出する際に、酸化マン ガン系吸着剤のマンガンイオンも同時に溶出されてしまう

ので、吸着剤の耐久性問題を起こす。また、酸で溶出する 際に、大量の酸性汚染水を発生し、環境問題にもなって しまう。この問題を解決するため、Lilgaら^{3,4}は電気的に制 御するイオン交換(Electrically switched ion exchange, ESIX)法による金属イオンの分離と回収方法を考案した。 この方法はイオン交換と電気化学を組み合わせ、酸化還 元電位の精密制御より電極に標的金属イオンを選択的に 吸着かつ可逆的に脱着できる。また、吸着した金属イオン の脱着は電気で制御され、溶液中の金属イオン濃度と全 く関係はないため、標的金属イオンの飽和状態まで脱着 溶液を使うことができる。したがって、ESIX 法により金属イ オンの分離と回収方法は、理論上微小な電量でも溶液中 の対象金属イオンを100%の分離・回収効率を達成できる。 しかし、これまでは開発した電気活性イオン交換膜を用い、 1価大イオンサイズのアルカリ金属イオン(Cs⁺)及び2価金 属イオン(Ni²⁺、Pb²⁺)の分離回収を成功しているが、1価 小イオンサイズのアルカリ金属イオン(Li+)や3価希土類 金属イオンの分離回収への研究が殆どない 5-10。本研究 では、低濃度リチウムを選択的に吸着・脱着できる ESIX 法の開発を目的とし、高選択性・高安定性・大イオン交換 容量が有する新規電気活性複合膜電極を創成した上、リ チウムイオンを含有する模擬海水を対象として、連続吸脱 着実験よりリチウムイオンの分離特性を評価する。

2. 実験方法

2.1 β-MnO₂ナノ棒の合成

1.3862 g の MnSO4·H₂O (WAKO)と 1.8629 g の (NH₄)₂S₂O₈ (WAKO)を50 mlの蒸留水に溶かし、室温で2 分間撹拌して均一の溶液を作り、この溶液をオートクラー ブに入れ、120℃で 12 時間水熱反応をさせ、得られた黒 い固体をろ過して、蒸留水で洗浄した後、120℃で乾燥し てβ-MnO₂ ナノ棒を合成した。

2.2 LiMn₂O₄ナノ棒の合成

0.06 gのLiOH·H₂O(WAKO)と0.2434 gのβ-MnO₂ナノ 棒を10 mL 無水エタノールに分散した後、ボールミルを用 いて、1,000rpm で20 分間研磨した後、700℃で10 時間焼 成し、LiMn₂O₄ナノ棒を合成した。

2.3 PPy/LiMn₂O₄ 複合膜の合成

0.1088gのLiMn₂O₄ナノ棒粉末を0.5 M 硫酸 10 mL に 投入し、超音波で 30 分間処理した後濾過し、得られた粉 末を蒸留水で十分に洗浄した後室温で乾燥して赤色の HMn₂O₄固体を得た。次に 0.0350 g の HMn₂O₄固体と同 モル量のピロール (pyrrol)を 20 mL の 0.1M 硫酸溶液と混 ぜした後、三電極システムを用いて UPEP 法で PPy /LiMn₂O₄ 複合電気活性イオン交換膜を合成した。その条 件として、作用電極として白金板、対電極として白金線、 参照電極として飽和カロメル電極 (SCE)を用い、パルス回 数とパルス電位それぞれ 100 回と 0.75 Vを設定し、パルス のオンとオフ時間は 5 秒と 0.5 秒に設定して行った。

2.4 電気化学測定方法

サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry, CV)法 を用い、得られた PPy/LiMn₂O₄ 複合電気活性イオン交換 膜のイオン交換性能を測定した。測定条件として、電気化 学水晶振動子マイクロバランス (EQCM)を作用電極、白 金線を対電極、飽和カロメル電極を参照電極とし、サイクリ ックボルタンメトリーの走査速度を 100 mV/秒、走査範囲を 0~0.8 V に設定して行った。

3. 結果と考察

3.1 SEM 像

図 1 に合成したβ-MnO₂ 粉末(A)、LiMn₂O₄(B)、PPy 膜(C)及び PPy/LiMn₂O₄複合電気活性イオン交換膜(D) の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。この図に示すよう に、β-MnO₂ ナノ棒の長さは 0.8~1.9 mm、直径は 60~ 230 nm であるが、LiMn₂O₄ナノ棒は短くかつ太くなった。 これはβ-MnO₂ ナノ棒は焼成中に構造変化したと考える。 また、PPy 膜の表面形態は典型的なカリフラワー状の構造 を示した。一方、PPy/Li Mn_2O_4 複合膜は、粗い表面構造を 持つナノ棒状を示し、PPy は Li Mn_2O_4 ナノ棒の表面に被 覆していると考える。

3.2 膜の元素分析

図2にPPy、LiMn₂O₄粉末及びPPy/LiMn₂O₄複合電気 活性イオン交換膜のエネルギー分散型 X 線分析(EDS) スペクトルを示す。この図に示すように、PPy/LiMn₂O₄ 複 合膜中の C、N、S 及び O の一部は主に PPy のピロール 環及びドープされた SO₄²⁻イオンから由来し、Mn とほかの O は主に Mn₂O₄-イオンから由来したと考えられる。したが って、UPEP 法で得られた複合膜が PPyとLiMn₂O₄から構 成していると明らかにした。



Fig. 2. EDS spectra of PPy, LiMn₂O₄, PPy/LiMn₂O₄



Fig. 1. SEM images of β-MnO₂, (A) LiMn₂O₄, (B) PPy film, (C) and PPy/LiMn₂O₄ film (D)

3.3 TGA 分析

図3にPPy、LiMn₂O₄粉末及びPPy/LiMn₂O₄複合電気 活性イオン交換膜の熱重量測定(TG)曲線を示す。 LiMn₂O₄ 粉末の質量は温度の上昇に伴い変化がなかっ たが、PPy は 650℃でほぼ完全に分解した。PPy/LiMn₂O₄ 複合膜の質量は 650℃で 52.25 wt %減少したため、複合 膜中の LiMn₂O₄の質量分率が 47.75%であることが考えら れる。

3.4 FT-IR 分析

図4にはPPy、LiMn₂O₄粉末及びPPy/LiMn₂O₄複合電 気活性イオン交換膜のFT-IR分析結果を示し、930~1,560 範囲内対応した吸収ピークは PPyの特徴的なビークであ ることがわかる。一方、617のところに対応したピークは Mn-O結合の伸縮振動ピークであり、PPy/LiMn₂O₄複合膜 のFT-IRスペクトルには上記の2種類特徴的なビークを見 られたため、得られた複合膜はPPyとLiMn₂O₄から構成し ていることを明らかにした。

3.5 XRD 分析

図 5 には、PPy、LiMn₂O₄ 粉末及び PPy/LiMn₂O₄ 複合 電気活性イオン交換膜の XRD パターンを示す。LiMn₂O₄ 粉末の XRD パターンはスピネル型 LiMn₂O₄の標準 XRD パターンと一致している(JCPDS No. 35-0782, 結晶の空 間群 Fd3m)。一方、PPyの XRD パターンは 25°の近傍に 広いピークを示しているため、アモルファス構造を有する ことが考えられる。しかし、PPy/LiMn₂O₄ 複合膜の XRD パ ターンには上記の 2 種類の XRD パターンの特徴的なピッ クを見られたが、LiMn₂O₄ の特徴的なピックが弱くなった。 この原因は LiMn₂O₄ ナノ棒の表面に PPy を覆われている と考えられる。

3.6 複合膜合成中の質量変化

PPy/LiMn₂O₄複合膜のパルス重合プロセス中EQCMに より記録した電極の質量変化曲線は図6に示す。複合膜 の質量が合成時間と共に直線的に増加し、複合膜は水晶 振動子電極表面に効果的に形成することを示している。 図6のインセット図は局部質量変化曲線の拡大図であり、 PPy/LiMn₂O₄複合膜は主にパルスオンの時に重合を発生 していることを明らかにした。

3.7 リチウムイオンの交換容量

図7に0.5 MのLi₂SO₄溶液中100mV/sの走査速度で、 PPy 膜(A)とPPy/LiMn₂O₄複合膜(B)のサイクリックボルタ







Fig. 4. FTIR of PPy, LiMn₂O₄, and PPy/LiMn₂O₄



Fig. 5. XRD patterns of PPy, LiMn₂O₄, PPy/LiMn₂O₄



Fig. 6. Mass change of electrode recorded by EQCM during the pulse polymerization process of PPy/LiMn₂O₄ composite film



Fig. 7. Cyclic voltammogram and massogram of PPy (A) and PPy/LiMn₂O₄ composite film (B) in 0.5 mol L^{-1} Li₂SO₄ solution at a scan rate of 100 mV s⁻¹



Fig. 8. Cyclic voltammogram (A) and massogram (B) of PPy/LiMn₂O₄ composite film in the 0.5 mol L⁻¹ mixed solution of Li_2SO_4 and Na_2SO_4 with different ratio of 1:0, 1:1, 1:9, 1:99, and 0:1 at a scan rate of 100 mV s⁻¹

モグラムとそれに応じる質量変化曲線を示す。2 種類膜の イオン交換行為及び電気化学特性は全く異なることが分 かった。電荷補償のため、Li₂SO4溶液中には PPy 膜に対 して、主に陰イオン(SO4²⁻イオン)交換を行う。一方、 PPy/LiMn₂O4複合膜は主に陽イオン(Li⁺イオン)交換を行 った結果、そのイオン交換容量は 39.9 mg/g であった。

3.8 リチウムイオンへの選択性

また、異なる Li₂SO₄と Na₂SO₄ モル比率(1:0, 1:1, 1:9,

1:99)を含有する 0.5 M 混合溶液をそれぞれ用い、100 mV/s の走査速度で PPy/LiMn₂O₄ 複合膜のサイクリックボ ルタモグラム(A)とそれに応じる質量変化曲線(B)を測定 した。図 8(A)にその結果を示す。Li₂SO₄溶液中行ったサ イクリックボルタンメトリー測定で得られた電流値は Na₂SO₄ 中の測定より著しく高かった。また、図 8(B)に示すように、 Li₂SO₄溶液中 PPy/LiMn₂O₄ 複合膜の質量変化は 41.6 ng に達した。これも Na₂SO₄ 中の測定より著しく高かった。し たがって、PPy/LiMn₂O₄ 複合膜はリチウムイオンを含有す る溶液中より高い電気活性を示すことを分かった。図 8 の 結果に基づくリチウムイオンに対する分離係数は**表1**に示 し、実の海水中に含有するリチウムイオン濃度と近い混合 溶液(0.005 MLi⁺/0.495 MNa⁺)を用いた場合、リチウムイ オンに対する選択分離係数は 124 に達した。

3.9 電気活性膜の安定性

0.5 M Li₂SO₄ 溶液中リチウムイオンに対して PPy /LiMn₂O₄ 複合膜の吸着(還元された状態, 0 V)及び脱着 (酸化された状態, 0.8 V)過程中の質量変化状況を繰り返 し測定した。**図 9** にその結果を示す。5 回の吸着・脱着過 程を経っても膜のイオン交換容量が変わらなかったので、 得られた PPy/LiMn₂O₄ 複合膜は良好な安定性を備えてい るといえる。

4. 結論及び今後の課題

本研究によって、ワンステップユニポーラパルス電着重 合法(One-step unipolar pulse electro-polymerization (UPEP) method)を開発し、リチウムイオンに対して高い選 択性を有するスピネル型リチウムマンガン酸(LiMn₂O₄)ナ ノロード粒子と導電性ポリマーポリビロール (Polypyrrole) を電極表面に複合化することに成功した。得られた PPy /LiMn₂O₄ 複合電気活性イオン交換膜はリチウムイオンに 高い選択性を示し、0.5 M のリチウムイオン溶液中のイオ ン交換容量は 39.9 mg/g で、5 回の連続イオン吸着・脱着 サイクルを繰り返しても、膜のイオン交換容量は殆ど変ら なかった。また、実海水のリチウムイオン濃度に近い 0.005 M Li⁺と 0.495 M Na⁺混和溶液を用い、Li⁺イオンに対して 複合電気活性イオン交換膜の選択分離特性を測定した 結果、Li⁺/Na⁺の分離係数は 124 に達した。

これからは海水からのリチウム回収に向け、大面積の PPy/LiMn₂O₄ 複合電気活性イオン交換膜を合成し、模擬 海水を用いて膜の吸着・脱着性能及び安定性を調べる。 更に、新たな電気活性イオン交換膜を開発し、目標金属 イオンに対してより高い選択性及び吸着容量を実現する。 また、電気活性膜を用いた連続金属イオン吸着分離シス テムを開発し、実の海水から有用な金属を回収する。

Table 1. Separation factor of PPy/LiMn₂O₄ composite film for lithium ion

Li ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	Ratio	Separation factor
0.5 M+0 M	1: 0	
0.25 M+0.25 M	1: 1	7.02
0.05 M+0.45 M	1: 9	10.63
0.005 M+0.495 M	1: 99	124.05
0 M+0.5 M	0: 1	



Fig. 9. Massograms of PPy/LiMn₂O₄ composite film between the reduced state (0 V) and the oxidized state (0.8 V) in 0.5 mol L^{-1} Li₂SO₄ aqueous solution

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 26 年度研究助成(助成番号 1403)により支援されまし た。感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 吉塚和治,近藤正聡,海水からのリチウム回収, J. Plasma Fusion Res., Vol. 87, No. 12 (2011) 795-800.
- 2) 大井健太, 海水かん水からのリチウムの吸着回収技術, 地質ニュース670 号、 pp.60-69, 2010 年 6 月
- M. A. Lilga, R.J. Orth, J.P.H. Sukamoto, S. M. Haight, D. T. Schwartz, Metal ion separations using electrically switched ion exchange, *Sep. Purif. Technol.*, 11 (1997) 147-158.
- 4) M. A. Lilga, R.J. Orth, J.P.H. Sukamoto, S. D. Rassat, J. D. Genders, R. Gopal, Cesium separation using electrically switched ion exchange. *Sep. Purif. Technol.*, 24 (2001) 451-466.
- 5) Q. Zhang, X. Du, X. Ma, X. Hao, G. Guan, Z. Wang, C. Xue, Z. Zhang, Z. Zuo, Facile preparation of electroactive amorphous α-ZrP/PANI hybrid film for potential-triggered adsorption of Pb²⁺ ions, *J. Hazard. Mater.*, 289 (2015) 91-100.
- 6) S. Liao, C. Xue, Y. Wang, J. Zheng, X. Hao, G. Guan, A. Abuliti, H. Zhang, G. Ma, Simultaneous separation of

iodide and cesium ions from dilute wastewater based on PPy/PTCF and NiHCF/PTCF electrodes using electrochemically switched ion exchange method, *Sep. Purif. Technol.*, 139 (2015) 63-69.

- 7) S. Karnjanakorn, Y. Ma, G. Guan, P. Phanthong, X. Hao, X. Du, C. Samart, A. Abudula, Fabrication of nickel hexacyanoferrate film on carbon fibers by unipolar pulse electrodeposition method for electrochemically switched ion exchange application, *Electrochimica Acta*, 139 (2014) 36-41.
- 8) X. Du, H. Zhang, X. Hao, G. Guan, A. Abudula, Facile preparation of ion-imprinted composite film for selective electrochemical removal of nickel(II) ions, *ACS Appl. Mater. & Inter.*, 6 (12) (2014) 9543-9549.
- 9) Z. Wang, Y. Ma, X. Hao, W. Huang, G. Guan, A. Abudula, Enhancement of heavy metals removal efficiency from liquid wastes by using potential-triggered proton self-exchange effects, *Electrochimica Acta*, 130 (2014) 40-45.
- 10) B. Sun, X. Hao, Z. Wang, G. Guan, Z. Zhang, Y. Li, S. Liu, Separation of low concentration of cesium ion from wastewater by electrochemically switched ion exchange method: Experimental adsorption kinetics analysis, *J. Hazard. Mater.*, 233-234 (2012) 177-183.

Selective Separation of Usable Metal Ions from Sea Water Using Electrochemical Method

Guoqing Guan, Abuliti Abudula

North Japan Research Institute for Sustainable Energy, Hirosaki University

Summary

There are a large amount of high value-added metal ions existed in the sea water with very low concentration. It is expected to develop novel technology for the adsorption and recovery of them economically and efficiently. It is estimated that there are about 230 billion tons of lithium resources in seawater. To date, the most effective way to recover these lithium resources is using lithium adsorbents. However, the efficiency of lithium adsorption needs to be improved, and secondary pollutants occur during desorption process because a large amount of acid will be used during this process. To solve these problems, electrically switched ion exchange (ESIX) process, which combines ion-exchange and electrochemical processes so that the ion can be selectively adsorbed/desorbed in/from the electroactive materials by controlling redox potentials, is considered in the present study. Theoretically, using this method, the adsorption amount for the target metal ion will be much more than the sole ion-exchange process. Especially, the adsorbed ions can be completely recovered by tuning redox potentials combined with the ion-exchange process. No any secondary pollutants will be produced. However, the key to realize this process is to develop efficient electroactive materials with large ion-exchange capacity and high operation stability. In this study, a method named one-step unipolar pulse electro-polymeriation (UPEP) method was successfully applied to combine spinel $LiMn_2O_4$ nanorods, which has high selectivity to lithium ions, and conductive polymer of polypyrrole (PPy) on the electrode to obtained an electroactive PPy/ LiMn₂O₄ composite ion-exchange membrane for the separation of lithium ions from seawater. The physical and chemical properties of the obtained membrane were characterized using SEM-EDS, XRD, TGA and FT-IR. Cyclic Voltammetry (CV) measurements combined with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) were applied to characterize quantitatively the electrochemical uptake/release process of lithium ions in the obtained electroactive membranes. It is found that the ion-exchange capacity reached 39.9 mg/g-membrane in 0.5 M lithium solutions. Long-term continuous electrochemical uptake/release test indicated that the ion-exchange ability was very stable. A simulated seawater contained 0.005 M Li⁺ ions and 0.495 M Na⁺ ions was used for examining its selectivity for Li ions, and found that the separation factor of Li⁺/Na⁺ reached 124. It is expected that the obtained electroactive $PPy/LiMn_2O_4$ composite ion-exchange membrane can be applied for the recovery of lithium from real seawater.

Keywords: Electrically switched ion exchange process; lithium; seawater; electroactive membrane.