

## 海水中有価金属イオンの獲得を指向した熱応答性イオン交換材料の開発

岡田 昌樹

日本大学生産工学部

**概要** 海水中に溶存する有価金属イオンの獲得技術の開発に向けて、新規のイオン捕捉材料の開発を行い、有効な経済性のもと特定イオン種の選択的な濃縮のためのプロセスを提案することを目的とした。これまで様々なイオン交換材料を用いた金属イオンの獲得方法が検討されてきたが、これらの既存の技術は、対象とする金属イオンの選択的な濃縮という点では極めて優れた結果を残している。しかし、濃縮した金属イオンを放出させる際、酸水溶液が用いられ、環境負荷や経済性の点で課題を有している。そこで、本研究では、以下の4点、(1)低環境負荷、(2)付加的な化学物質の投与が不要、(3)大規模化への対応力、そして(4)経済性に基づいて、特定のイオンに対する高い選択性を有するイオン交換材料の開発を狙った。

具体的には研究は海水中に溶存する微量  $\text{Li}^+$  の濃縮を目的とし、細孔入口径の大きさや細孔内部の特性をコントロール可能な特徴を有する金属-有機骨格体(MOFs)の適用を検討した。MOFsは様々な金属イオン、もしくはクラスターが有機リンカーで架橋された構造を有し、有機リンカーの分子サイズや官能基により物理的・化学的特性を付与することが可能である。このような設計上の自由度から、工業的に利用されているゼオライトにかわる多孔性材料としての利用が注目されている。特にガス貯蔵材料や触媒としての利用に向けた新しい MOF の合成が極めて精力的に行われている。一方、構造体形成が配位結合であることに起因して、これまで水溶液系での利用は積極的に試みられてこなかったといえる。

本研究では、MOF による金属イオンの補足特性について評価するとともにその構造への影響を評価した。その結果、ZIF-8 では  $\text{Li}^+$  ならびに  $\text{Mg}^{2+}$  共に有意な濃縮は確認されなかったが、MIL-53 を用いることで、 $\text{Li}^+$  に対する選択的な捕捉能を確認された。その捕捉量は 303 K、初期濃度 100 ppm の試料溶液を用いた場合で、約  $10 \text{ mg g}^{-1}$ -MIL-53 であった。一方、同条件で  $\text{Mg}^{2+}$  の捕捉量は数  $\text{mg g}^{-1}$ -MIL-53 程度であった。両イオン間の明らかな差は、水和イオン半径が大きい  $\text{Mg}^{2+}$  は細孔内部に侵入できないことに起因すると推測している。そこで、捕捉された  $\text{Li}^+$  イオンの脱離挙動を評価した。その結果、希塩酸処理によりほぼ等量の  $\text{Li}^+$  が回収された。また、318 K の温水での処理により約 60% の捕捉イオンを回収することができた。今後、捕捉能の向上を目指した積極的な構造のデザインと共にプロセスの最適化により、低環境負荷で実用的な  $\text{Li}^+$  の濃縮回収プロセスの構築が実現すると考えられる。

### 1. 緒言

海水中に溶存する有価金属イオンの獲得技術の開発に向けて、新規のイオン交換材料の開発を行い、有効な経済性のもと特定イオン種の選択的な濃縮のためのプロセスを提案することを目的とした。これまで様々なイオン交換材料<sup>(1,2)</sup>を用いた金属イオンの獲得方法が検討されてきたが、これらの既存の技術は、対象とする金属イオンの選択的な濃縮という点では極めて優れた結果を残している。

しかし、濃縮した金属イオンを放出させる際、酸水溶液が用いられ、環境負荷や経済性の点で課題を有している。そこで、本研究では、以下の4点、(1)低環境負荷、(2)付加的な化学物質の投与が不要、(3)大規模化への対応力、そして(4)経済性に基づいて特定のイオンに対する高い選択性を有するイオン交換材料ならびに金属イオンの濃縮プロセスの開発を狙った。

具体的には研究は海水中に溶存するリチウムイオン(以降,  $\text{Li}^+$ )の濃縮を目的とし、細孔入口径の大きさや細孔内部の特性をコントロール可能な特徴を有する金属-有機骨格体(Metal-Organic Frameworks: MOFs)の適用を検討した。海水から濃縮ならびに回収する対象金属イオンとして選択した $\text{Li}^+$ は海水中に数百 ppb のオーダーで存在し、リチウム二次電池をはじめとする様々な工業分野で利用されている。そのため、Driscoll による経済性評価<sup>(3)</sup>(図 1)において、経済性が成り立つライン上に位置すると評価されている。つまり、高効率な分離回収技術が開発できれば、十分な経済性のもとで工業化が可能であると考えられる。そのため現在、様々な手法による回収技術の開発が行われている。一方、MOFs は様々な金属イオン、もしくはクラスターが有機分子(有機リンカー)で架橋された構造<sup>(4)</sup>(図 2)を有し、有機リンカーの分子サイズや官能基により物理的・化学的特性を付与することが可能である。このような設計上の自由度から、工業的に利用されている

ゼオライトにかわる多孔性材料としての利用が注目されている。特にガス貯蔵材料<sup>(5)</sup>や触媒<sup>(6,7)</sup>、分離材<sup>(8)</sup>としての利用に向けて、細孔径の制御や官能基の導入による表面特性(酸性・塩基性の導入)、そして近年は、金属触媒の担体としての利用までが検討されるに至っている。MOFs は黎明期から応用分野を視野に入れた成熟期に移行しつつある新しい材料である。ここで、MOFs のイオン交換材料としての可能性に注目すると、構造体形成が配位結合であることに起因して、これまで水溶液系での利用は積極的に試みられてこなかったといえる。しかし、ZIF (Zeolitic imidazolate framework) や MIL (Materials of Institut Lavoisier) は比較的高い耐水性を有することから、これらの MOF は水溶液系での利用の可能性を有すると考えられる。

そこで、本研究では MOF による金属イオンの捕捉特性について評価するとともにその構造への影響を評価することを目的とした。

Driscollの経済性評価(1982)

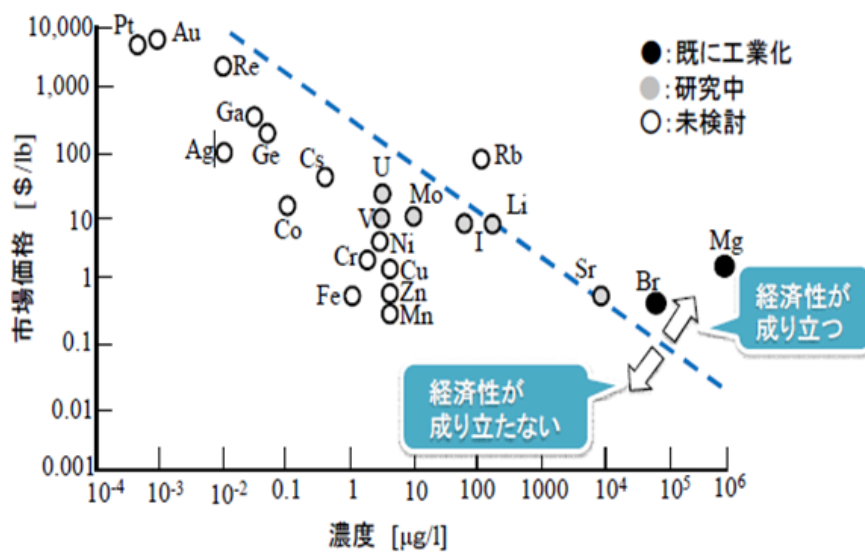


図 1. Driscoll らによる海水中の有価金属イオンの経済性評価

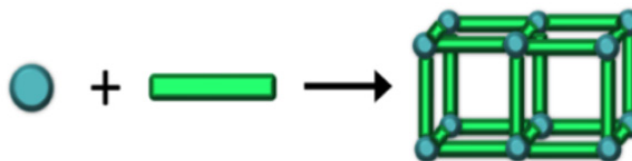


図 2. MOF の構造構築イメージ

## 2. 実験

### 2.1 金属イオンの捕捉ならびに脱離挙動の検討

実験には、MOFとしてZIF-8(中心金属:Zn, リンカー:2-メチルイミダゾール; 図3(a))ならびにMIL-53(Al)(中心金属:Al, リンカー:テレフタル酸; 図3(b))を用いた。金属イオンの捕捉実験は金属イオンの初期濃度ならびにMOFの添加量は、それぞれ100 ppmならびに0.10 gで統一し、処理温度308, 318 Kで行った。定期的に液相をサンプリングし、遠心分離の後、液相に残留するLi<sup>+</sup>濃度の評価を行った。

脱離挙動の測定にはLi<sup>+</sup>を平衡状態まで捕捉させたMIL-53(Al)を用い、0.01 M-HClもしくは純水100 mLに試料約0.05 gを浸し、経時的に液相をサンプリングすることで脱離量の測定を行った。なお、塩酸処理については環境温度下で、純水処理については273 Kもしくは318 Kで行った。

実験に使用したMOFの結晶構造は粉末X線回折により評価し、基準となる回折線との比較により結晶性の評価

を行った。なお、測定に際し、MOFは脱水を目的に窒素気流中573 Kで1時間処理を行った。また、液相の金属イオンの定性・定量にはICP発光分光分析法(ICP-AES)を用いた。

### 2.2 Na<sup>+</sup>イオン存在下でのLi<sup>+</sup>の捕捉挙動の検討

実験にはMIL-53(Al)を用い、初期濃度100 ppmに調整したNa<sup>+</sup>ならびにLi<sup>+</sup>が溶解した水溶液100 mLに試料0.1 gを浸し、318 Kで測定を行った。定期的に液相をサンプリングし、遠心分離の後、液相に残留するNa<sup>+</sup>ならびにLi<sup>+</sup>濃度の評価を行った。

## 3. 結果

### 3.1 MOFによる金属イオンの捕捉挙動の検討

ZIF-8ならびにMIL-53(Al)を用いた際のLi<sup>+</sup>の捕捉量の経時変化を図4ならびに図5に示す。Li<sup>+</sup>の捕捉量はそれぞれ約3 mg g<sup>-1</sup>-ZIF-8ならびに約10 mg g<sup>-1</sup>-MIL-53(Al)であり、MIL-53(Al)の方が3倍多く捕捉できることが明らかとなった。いずれのMOFもMg<sup>2+</sup>に対しては有意な捕捉

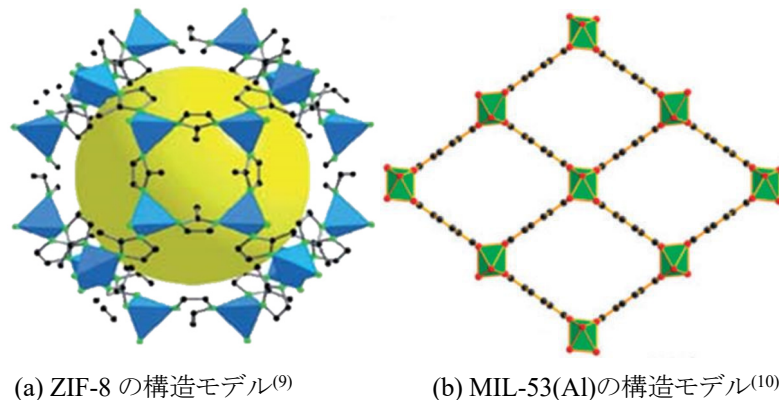


図3. 実験で使用したMOFの構造モデル

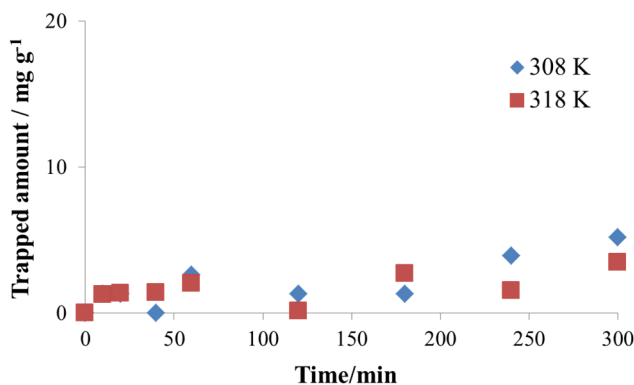


図4. ZIF-8によるLi<sup>+</sup>の捕捉挙動

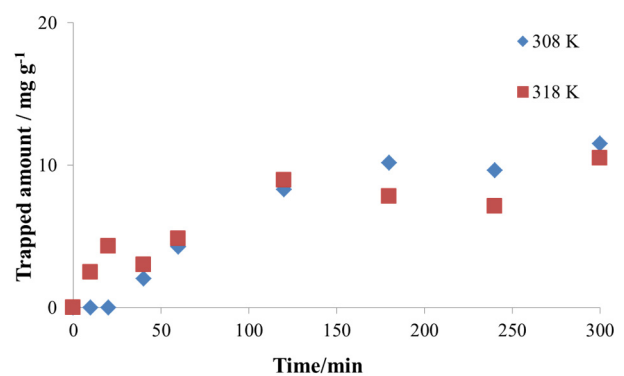


図5. MIL-53(Al)によるLi<sup>+</sup>の捕捉挙動

を示さなかったことから、 $\text{Li}^+$ に対する選択性を有することが示唆された。この MOF 間での捕捉量の差や MIL-53 (Al) における金属イオンの選択性の差の発現機構については、今後、イオンの存在位置の評価やイオンの捕捉に関する動力的評価により詳細を明らかにする必要があるが、水和イオン半径と細孔入口径の大きさの関係に起因すると推測している。

ここで水溶液中での処理にともなう結晶構造への影響を評価するために粉末 X 線回折 (XRD) の測定を行った。金属イオン水溶液で処理した試料を約 373 K で処理した ZIF-8 ならびに MIL-53 (Al) で得られた XRD パターンを図 6 および図 7 に示す。図には参考のため  $\text{Mg}^{2+}$  を含む水溶液で処理した際の XRD パターンを併記した。ZIF-8 は処理の前後で回折線の強度がわずかに低下するものの、結

晶構造を維持していることが示唆された。一方、MIL-53 (Al) では顕著な捕捉が確認されなかった  $\text{Mg}^{2+}$  処理後の試料においても回折線パターンに著しい変化が確認され、特に  $\text{Li}^+$  水溶液で処理した試料では明確な回折線の存在が確認されなくなった。これら一連の結果は、MOF 構造内への水分子の侵入にともなう結晶構造の変化と  $\text{Li}^+$  の静電的な相互作用にともなう構造変化がおこったと推測している。

### 3. 2 捕捉イオンの脱離挙動の検討

捕捉された  $\text{Li}^+$  イオンの脱離挙動ならびに処理にともなう結晶構造の変化を追跡した。通常、イオン交換材料では捕捉イオンの脱離を目的に起算での処理が行われる。本研究では、 $\text{Li}^+$  の捕捉量が多かった MIL-53 (Al) を試料に 0.01 M-HCl を用いて脱離挙動の測定を行った。図 8 に得

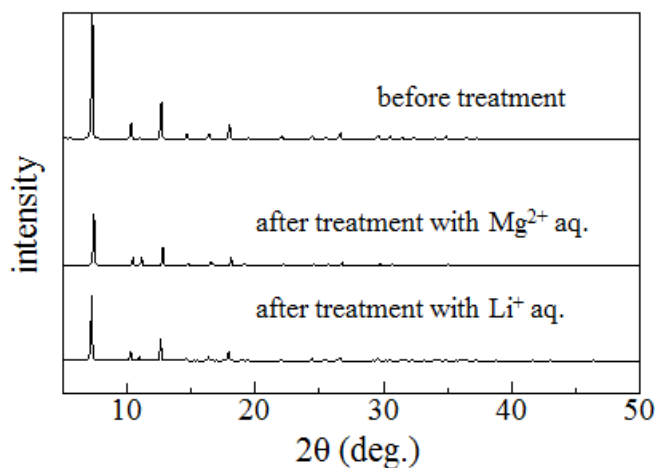


図 6. ZIF-8 の XRD パターン変化

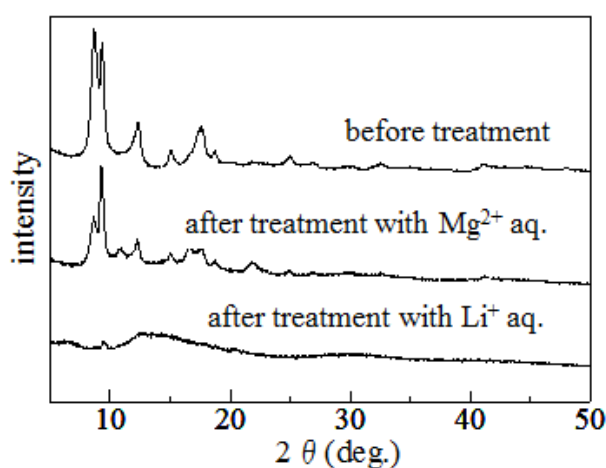


図 7. MIL-53(Al) の XRD パターン変化

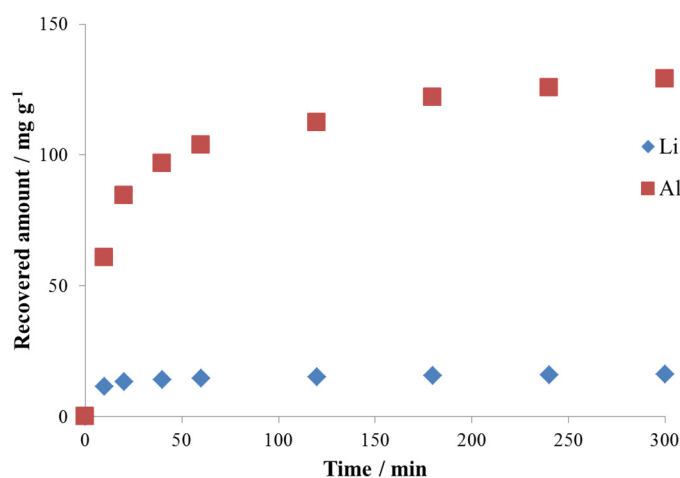


図 8. MIL-53(Al) からの  $\text{Li}^+$  の脱離挙動

られた結果を示す。測定結果より、捕捉されていたと考えられる全ての  $\text{Li}^+$  が脱離すると共に MIL-53(Al) を構成している Al の溶出がおこなっていることが確認された。このことは、捕捉イオンの回収溶液として酸水溶液を使用することが出来ないことを意味している。

そこで、捕捉イオンの脱離用溶媒として 318 K の温水を用い、脱離量の検討を行った。図 9 に得られた脱離挙動を示す。図より温水中での処理時間約 120 分間で捕捉されていた  $\text{Li}^+$  の約 65% が脱離することが明らかとなった。一方、処理にともなう結晶構造の変化に注目すると、 $\text{Li}^+$  の捕捉にともない回折線の著しい低下が確認されたが、温水での脱離処理後はわずかに回折線の強度があがる傾向を示した(図 10)。このことは回折線パターンの変化が  $\text{Li}^+$  との相互作用によるものである可能性を示唆しており、

十分な量の脱離処理を行うことで回折線を、ある程度、使用前の状態に戻せる可能性があることを示唆している。今後、脱離条件の最適化を行い、捕捉-脱離の繰り返しサイクルでの捕捉量の変化を評価することで、MIL-53(Al) の  $\text{Li}^+$  濃縮材料としての可能性が評価できると考える。

次に脱離処理に用いる純水の温度が脱離量に及ぼす影響を評価した。実験には 273 K に温度調節した純水を用い、脱離量の経時変化を評価した。図 11 に得られた脱離量の経時変化を示す。図より、処理温度の低温化により脱離量は減少し、脱離率は捕捉されていた  $\text{Li}^+$  量ベースで約 45% であった。このことは、本系の金属イオンの捕捉が吸着熱のような発熱的な過程でおこなっていることを示唆していると考えられる。

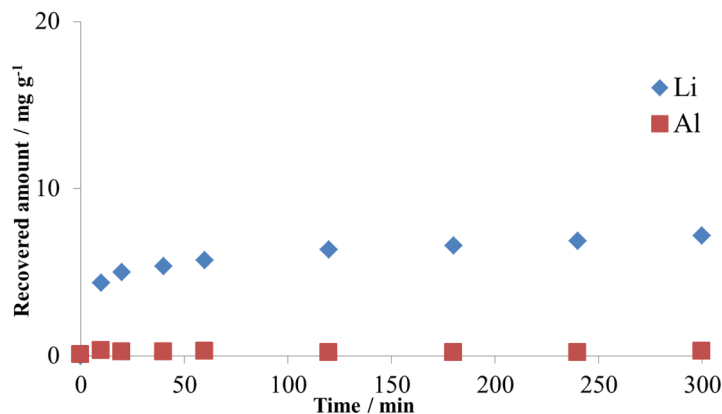


図 9. 318 K の温水による MIL-53(Al) からの  $\text{Li}^+$  の脱離挙動

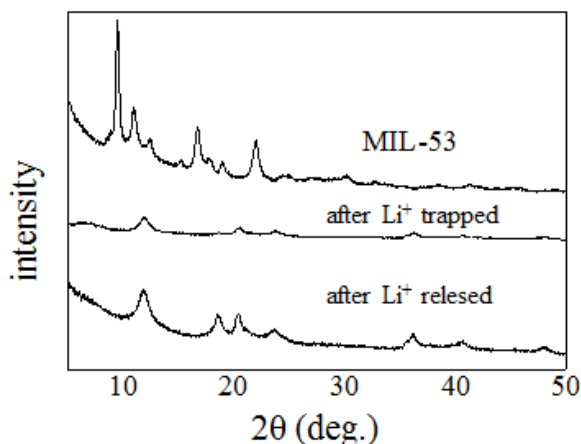


図 10. 温水での処理後の MIL-53(Al) の XRD パターン変化

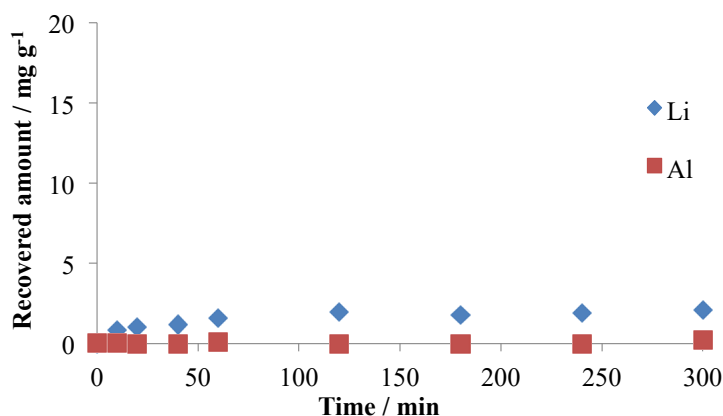


図 11. 293 K の冷水による MIL-53(Al) からの  $\text{Li}^+$  の脱離挙動

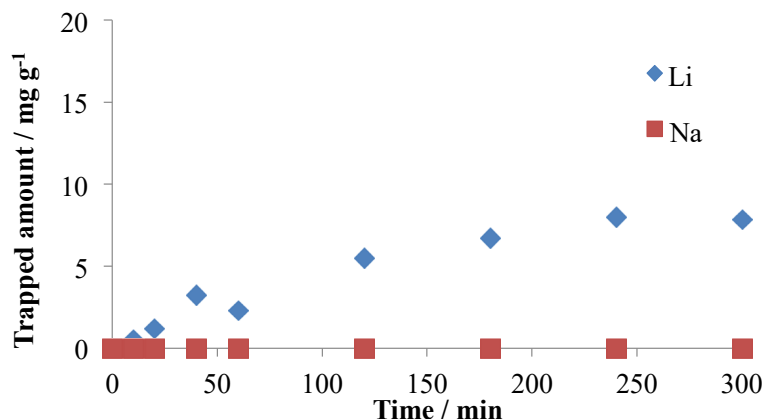


図 12. Na<sup>+</sup>共存下での MIL-53(Al)による Li<sup>+</sup>の捕捉挙動

### 3. 3 Na<sup>+</sup>共存系での Li<sup>+</sup>の捕捉特性の評価

最後に海水中からの濃縮に向けて、海水中に大量に存在する Na<sup>+</sup>イオンの影響を評価した。図 11 に Na<sup>+</sup>と Li<sup>+</sup>の混合水溶液(共に初期濃度 100 ppm)からの競争的な捕捉実験を行った際の捕捉量の経時変化を示す。図より、Li<sup>+</sup>の捕捉量は最大 9 mg g<sup>-1</sup>-MIL-53(Al)に達したのに対し、Na<sup>+</sup>イオンの捕捉はほとんど観測されなかった。このことは、極めて高選択的に Li<sup>+</sup>の濃縮に成功していることを示唆している。詳細については今後の課題であるが、実海水に近い条件での濃縮の可能性について評価すると共に、捕捉のメカニズムについて動的な解析を行ってゆく計画である。

### 4. 結 言

MOF を用いた水溶液系での Li<sup>+</sup>の濃縮を検討した。その結果、繰返し利用の可能性など未評価な部分もあるが、極めて高選択的に Li<sup>+</sup>を濃縮できる可能性が示唆された。一方、水系での利用にともなう結晶構造のダメージや金属イオンとの相互作用による影響など、詳細な検討が必要な内容が顕在化された。今後、静的、動的の両面から MOF による金属イオンの濃縮機構を明らかとし、プロセス

の最適化を図ることで MOF を用いた工業的に有効な水系からの金属イオンの濃縮/分離技術の開発につながると考えられる。

### 5. 参考文献

- 1) 吉塚 和治, *J. ION EXCHANGE*, **23**(3), 59-65 (2012)
- 2) 大井 健太, *Chishitsu News*, **670**, 60-69 (2010)
- 3) Driscoll *et al.*, *MIT Report*, (1982)
- 4) Nicholas C. Burtch *et al.*, *Chem. Rev.* **114**(20), 10575-10612 (2014)
- 5) Farid Nouar *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.*, **131**(8), 2864-2870 (2009)
- 6) Yu-Xiao Zhou *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **20**, 14976-14980 (2014)
- 7) Yindi Zang *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 2044-2049 (2013)
- 8) Alexandre F. P. Ferreira *et al.*, *分離技術*, **44**(4), 3-12 (2014)
- 9) Tayirjan T *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10241-10245 (2010)
- 10) J. Liu *et al.*, *Chem. Commun.*, **49**, 7430-7432 (2013)

## Development of Thermoresponsive Ion-Exchange Material to Obtain Valuable Metals from the Seawater

Masaki OKADA

Nihon University

### Summary

Towards the development of acquisition technology for valuable metal ions from the sea water, it has been aimed to develop a new ion-trapping material and to propose a selective condensation process for the specific ionic species. Previously acquisition methods for the metal ions using various ion-exchange materials have been studied. And existing researches showed excellent results on selective concentration of target metal ions. However, there is environmentally and economically problem because of a use of the acid solution to release the concentrated metal ions. Therefore, this application study aimed at the development of the ion-exchange material having a high selectivity for a specific ion was based on point of view of environmental impact. In this research, it was applied a metal-organic frameworks (MOFs), which has a controllability on diameter of pore size and on the characteristics of the pore inside, to a condensation of  $\text{Li}^+$  existing trace amount in the seawater. MOFs have regular structures that are composed of various metal ions (or clusters) and organic linker, and it is possible to apply various physical and chemical properties by molecular size and functional group on the organic linker. The MOFs, which have freedom on design, has attracted attention as a porous material to replace the zeolite used in commercially process. In specially, the synthesis of new MOFs toward to use as a gas storage material or catalyst has been tried very energetically. On the other hand, the MOF have not been actively attempted use in an aqueous solution system because the structure is formed by coordination bond. In this research, the acquisition characteristic of  $\text{Li}^+$  was assessed, and an influence of the treatment in aqueous solution on the structure was studied. As a result, a selective capture capacity for  $\text{Li}^+$  was confirmed when the MIL-53 was used. The trapped amount of  $\text{Li}^+$  was about 10 mgs  $\text{g}^{-1}$ -MIL-53 from the sample solution of the initial concentration 100ppm under a temperature of 308 K. On the other hand, the trapped amount of  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Na}^+$  under the same condition was a few mg  $\text{g}^{-1}$ -MIL-53. Therefore, we evaluated the desorption behavior of  $\text{Li}^+$ . As a result, about 60% of the trapped ion was recovered by treatment with warm water (318 K).