

深共晶溶媒への塩の溶解特性に着目した新規リチウム分離技術の開発

花田 隆文

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

概要

塩湖かん水からのリチウム生産では、大量に含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属からのリチウムの分離がプロセスの成否を決定づける。既往の天日濃縮法によるリチウム生産は、生産までの期間が長期にわたること、天候など環境からの影響を受けやすいこと、硫酸イオンを多量に含む場合にリチウムが沈殿するためかん水の濃縮が困難であることなどが課題となっており、迅速かつ高効率な生産プロセスの開発が望まれている。溶媒抽出法は工業規模で運転される迅速な金属分離技術の1つだが、既往の抽出システムではリチウムとマグネシウムの分離が課題となっている。そこで著者らは、固液抽出に基づくリチウム分離技術を着想した。水には難溶のリチウムやマグネシウムのリン酸塩に対して、適切に分子設計した深共晶溶媒(DES)を用いることで、混合塩からリチウムのみを取り出すことが可能となる。DESとは水素結合ドナー(HBD)とアクセプター(HBA)を混合して得られ、水や有機溶媒に替わる第三の溶媒として注目される。本研究では、リチウムとマグネシウムの相互分離性に及ぼすDESの分子構造の影響について検討した。

DESを構成するHBDとして種々の β -ジケトン化合物、HBAとしてアルキルホスフィンオキシドを用いてDESを調製した。HBDのブレンステッド酸性に応じてHBAとの分子間相互作用が変化することを ^{31}P 核磁気共鳴スペクトルから確認した。 β -ジケトンの芳香族置換基によるHBAとの分子間相互作用の序列はフリル基>テノイル基>ベンジル基であった。リチウムやマグネシウムを含む水溶液を用いてDESによる液液抽出試験を実施したところ、水相のpHに応じて2価金属イオンであるマグネシウムなどが優先的に抽出され、リチウムの優先的な分離は困難であった。一方、各金属のリン酸塩をDESに直接接触させて固相抽出を試みたところ、テノイル基を導入した β -ジケトンを含むDESはマグネシウムに対してリチウムが優先的に溶解することを見出した。 β -ジケトンとホスフィンオキシドを組み合わせる協同効果に加え、置換基の設計がリチウム/マグネシウムの分離性に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

1. 研究目的

電気自動車の普及拡大により、リチウムイオン電池の最も重要な正極材料であるリチウムの需要が逼迫している。リチウムの生産地および資源形態について、リチウムの生産量は2011年には34000トンであったが、2021年には100000トンとなり、10年間で約3倍に増大した。同様にリチウム価格も上昇傾向にあり、持続可能な社会に向けた二次電池の利用拡大のために供給の安定化が急務である。リチウム資源は鉱石とかん水の2種類に大別されるが、そのなかで最大の資源量を占めるのは大陸性かん水である¹⁾。オーストラリアが主な産出国であるスポ

ジューメン鉱石($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)からのリチウム生産は硫酸による浸出効率の向上のために1000°C以上の熱処理が必要であり、エネルギーコストや環境負荷が大きい。一方、かん水などの資源ではすでにリチウムが水中に溶出していることから、潜在的にはより低コストでのリチウム生産が可能である。

塩湖かん水からのリチウム生産では、大量に含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属からのリチウムの分離がプロセスの成否を決定づける。一般に、塩湖かん水からのリチウム生産は天日濃縮法を経る図1に示すようなプロセスが用いられる。

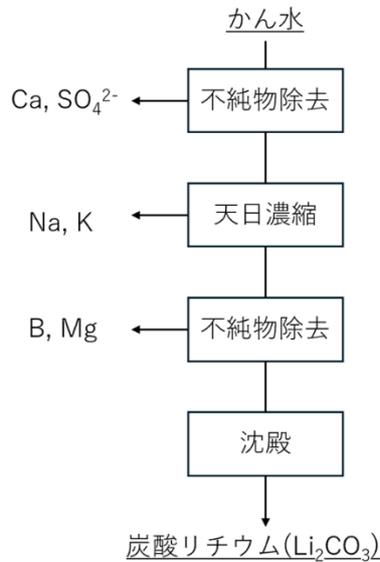


図 1. 既往の塩湖かん水からのリチウム生産プロセス

塩湖かん水中のリチウムは、たとえば世界最大の塩湖であるアタカマ塩湖(チリ)では平均 1000 ppm 程度であり、その他に多量のナトリウム、カリウムおよびマグネシウムなどの不純物金属を含む²⁾。したがって、リチウムの濃縮とナトリウムおよびカリウムの除去を目的として塩湖かん水を蒸発池に汲み上げ天日にさらして濃縮させる。この際、水への溶解度の低いナトリウムやカリウムは塩化物塩の形で沈殿分離される。塩湖が 2000~4000 m 級の高地に存在し、かつ天候に恵まれる環境ならではの手法であるといえる。リチウム濃度が 6%程度になるまで 1 年以上かけて濃縮させたかん水は、低地のリチウム精製工場に運ばれ、水に溶解しやすいホウ素やマグネシウムといった不純物を除去したのち、リチウムを炭酸塩として沈殿回収する。天日濃縮法によるリチウム生産は、生産までの期間が長期にわたること、天候など環境からの影響を受けやすいこと、硫酸イオンを多量に含む場合にリチウムが沈殿するためかん水の濃縮が困難であることなどが課題となっており、迅速かつ高効率な生産プロセスの開発が望まれている。さらに、世界最大の埋蔵量を有するウユニ塩湖(ボリビア)では、リチウムの生産が地域固有の自然環境に及ぼす影響への懸念などにより資源生産が進んでおらず、Sustainable Development Goals (SDGs) の観点からも環境調和型のリチウム分離技術の開発が求められている。

有機溶媒を用いて水溶液中のイオンを迅速かつ高純度に分離精製する溶媒抽出法は工業的に確立した技術であり、かん水からのリチウム生産への適用にも注目が集まっている。しかしながら、リチウムは全元素中最もイオン半径が小さいことから電荷密度が大きく水溶液中では強力に水和される。したがって有機相中に抽出されづらい難抽出性金属であることからリチウムの抽出システムは限られている。工業的に用いられる溶媒和型抽出剤である tributylphosphate (TBP) は tetrachloroferrate(III) アニオン (FeCl_4^-) を加えることで Li の選択的な抽出分離が可能である。Fe(III)イオンを有機相中に保持させるために抽出相だけでなく逆抽出相にも高い Cl 濃度が要求されることが課題である。近年では D2EHPA などのリン酸系抽出剤を有機相に加えることで Fe(III)と錯形成させ水相側への漏出を低減できることが報告され、今後の発展が期待されている。また、リチウムの高効率が可能となる溶媒抽出系として、複数種類の抽出剤を組み合わせることで非線形的に抽出が促進される協同抽出効果を利用した系が挙げられる。対象の金属の電荷を中和できる配位子および中性配位子が共存することにより、協同抽出錯体を形成することで錯体の疎水性が向上する。さらに、複数の抽出剤が錯形成に関与することによるエントロピーの増大と併せて、金属の有機相への分配が促進される。 β ジケトンと中性配位子 (1,10-フェナントロリ

ン、ホスフィンオキシド、ホスフェートなど)を混合した系は古くから研究されている³⁾。

溶媒抽出は迅速なリチウム生産のための有望な分離法である一方、南米のリチウム埋蔵量が豊富な塩湖が存在するのはいずれも数千メートル級の山地であり、有機溶媒の揮発性がより高まることが環境負荷の懸念を大きくしている。

深共晶溶媒 (DES) は水素結合を供与する化合物 (HBD) および水素結合を受容する化合物を混合することで得られる常温で液体の混合物である。HBD および HBA に固有な化学的性質に加えて、HBD-HBA 間に生じる水素結合ネットワークに由来する低揮発性や特異な物質溶解性を示す。さらに、HBD および HBA を混合するだけで簡便に調製できることから低コストの環境調和型溶媒として近年注目を集めている。これまでに様々な HBD-HBA の組み合わせが発見されており、有機溶媒の代替として有機合成や触媒反応に利用されている⁴⁾。

溶媒抽出法は、迅速なかん水のリチウム生産方法として期待されている。塩湖かん水にはリチウムとイオン半径が類似したマグネシウムが含まれている。リチウムの一般的な抽出剤として挙げられるものは、 β -ジケトン系抽出剤とホスフィンオキシド系抽出剤が挙げられる。溶媒抽出法では、水溶液中でマグネシウムとリチウムがともにイオンの状態で存在する。リチウムの抽出に用いられる抽出剤は、HSAB 則の観点からマグネシウムの方が有機相へ移動しやすいため、リチウムとマグネシウムの分離が困難となる。

ここで液相のイオンをターゲットにする溶媒抽出に対して、固相のイオンをターゲットにする固液抽出(浸出)に着目すると、浸出は金属の分離が比較的迅速であり、液液抽出と異なる分離挙動を示すことで知られている。2024年に著者らは DES による液液抽出と浸出での分離挙動の違いについて報告した⁵⁾。この報告例では、分子構造が異なる疎水性をもつ DES を用いて希土類金属の液液抽出と浸出の比較が報告された。液液抽出では pH を上昇させると、鉄、ジスプロシウム、ネオジム、コバルトが抽出されたが、浸出では、ネオジムのみが選択的に浸出されていた。この結果は DES の分子設計で溶解選択性を制御できることを示している。先行研究では、DES への金属化合物の溶解特性は遷移金属や貴金属に注目した研究がほとんどであり、アルカリ金属・アルカリ土類金属塩を研究した報告例はない。

埋蔵量の観点から迅速な塩湖かん水からのリチウム生産が希求されている。溶媒抽出法は迅速なリチウム生産に期待されているが、塩湖かん水にはリチウムと性質が似たマグネシウムが含まれており、溶媒抽出法ではリチウムとマグネシウムの分離が困難となっている。そこで、我々は、液液系では困難だったリチウムの選択的分離について、固液の分離場を利用する浸出を着想した。分子設計が可能であり、低揮発性で環境に優しい深共晶溶媒 (DES) に着目し、固体の難水溶性のリチウム・マグネシウム塩の混合物からリチウムだけを溶かし出す新しい分離技術の開発を目指す。本研究に用いた分離技術である液液抽出と浸出の概念図を図 2 に示す。

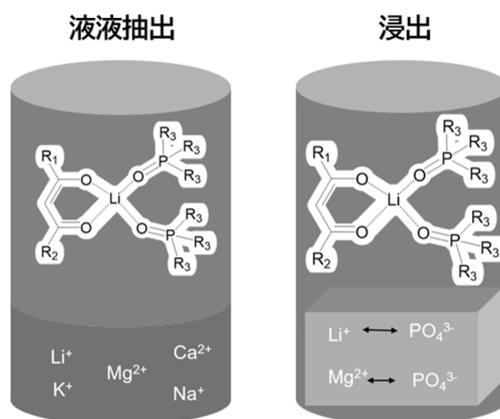


図 2 液液抽出と浸出の概念図

2. 研究方法

2.1 深共晶溶媒(DES)の調製

β -ジケトン化合物はケト-エノール互変異性を示し、置換基としてフルオロアルキル基を有する β -ジケトンエノール体が優勢であることが報告されている⁹⁾。したがって、 β -ジケトンは潜在的に水素結合を供与する能力を有するため水素結合供与体(HBD)として使用した。また、水素結合を受容する能力を有しているホスフィンオキシドを水素結合受容体(HBA)として使用することで DES を調製することにした。HBD および HBA を既知のモル比となるように同じビーカーに入れたのち、アルミビーズバス中(80°C)で加熱させることにより両化合物を完全に溶解させた。その後、振盪機で攪拌させたのち、常温(25°C)で静置することで DES を調製した。

2-Thenoyltrifluoroacetone (HTTA), 2-Furoyltrifluoroacetone (HFTA), Benzoyltrifluoroacetone (HBTA), Tributylphosphine Oxide (TBPO), Trioctyl-phosphine Oxide (TOPO) の分子構造を図 3 に示す。

2.2 DES の分子間相互作用の評価

フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR, Spectrum Two, Perkin Elmer) および核磁気共鳴分光測定 (NMR, ECZ 400, JEOL) により分子間相互作用を分光学的に評価した。

FT-IR 測定においては、ダイヤモンドセル上に溶媒または粉末を覆うように乗せ、450~4000 cm^{-1} までの透過率を全反射測定で観測した。³¹P-NMR 測定においては、重水に対してリン酸を体積比 10% となるように調製した溶媒を用いた。測定範囲は 0~200 ppm で測定した。この調製した

溶媒を内管に 60 μl 入れ、外管に DES または希釈した単一系の抽出剤を 500 μl 入れることで NMR 測定試料とした。

HBD および HBA の単一系の融点および溶融エンタルピーを示差走査熱量測定計 (DSC, XDSC-7000, HITACHI) で測定した。DSC 測定においては、10 mg 以下の試料量とした DES をアルミニウムパンに精秤し、窒素雰囲気下、5 K/min の走査速度で吸熱・発熱現象を観測した。

固液平衡相図は、融点降下にに基づき描画した。混合物の融点降下は式(1)で表される。

$$\ln(x_i \cdot y_i) = \frac{\Delta_m h_i}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

ここで、 x_i は成分 i のモル分率[-]、 y_i は成分 i の活量係数、 $\Delta_m h_i$ は成分 i の融点 $T_{m,i}$ [K] における溶融エンタルピー [kJ mol^{-1}]、 R は気体定数 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] である。理想系の SLE 相図の作製では、 $y_i = 1$ とおいた。

疎水性 DES の物性推算および理想系との相挙動の比較による分子間相互作用を確認するために、密度汎関数 (DFT) 計算および COSMO-RS 法による DES 中の HBD および HBA の活量を推算し、SLE 相図を作成した。DFT 計算による各分子の構造最適化およびは TURBOMOLE v7.7 (BIOVIA) を使用した。COSMO-RS 法による物性推算で頻用される汎関数として BP86、基底関数として def-TZVP を用いて分子構造を最適化した。続いて、COSMO-RS 計算実行ソフトウェアである COSMOtherm 2023 (COSMOlogic) による DES 中の HBD および HBA の活量係数の推算を実施した。

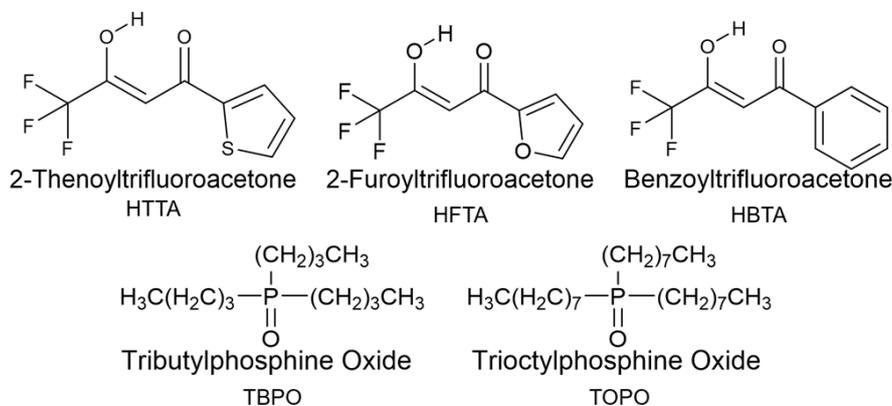


図 3 DES の調製に使用した化合物の化学構造

2. 3 液液抽出試験

HBD:HBA を所定のモル比で調製した DES を有機相として使用した。水相は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの 1000 ppm 標準溶液と 1 M NH₄Cl 水溶液を用いて、金属濃度が 50 ppm の 0.1 M NH₄Cl 水溶液となるように調製した。その後、0.1 M HCl および、1 M HN₄OH を用いて既知の pH に調製した。水相と有機相を 5:1 の体積比で接触させ、室温で 1 h 攪拌機で混合した。攪拌した溶液を 2 相分離させるために、遠心分離機にて 1000 rpm, 1 min で遠心分離させたのち、水相中の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP-OES) にて測定した。抽出率(%E)を以下のような式で定義し、抽出性能を評価した。

$$\%E = \frac{C_{M,init} - C_{M,eq}}{C_{M,init}} \quad (2)$$

ここで、 $C_{M,init}$ は金属 M の初期金属濃度、 $C_{M,eq}$ は抽出後の水相の金属濃度を示す。

2. 4 金属塩の浸出試験

金属塩の浸出は、所定の質量のリン酸三リチウムおよびリン酸三マグネシウム八水和物を DES に添加し、常温条件下 1500 rpm で所定時間攪拌することで各金属を DES 中に浸出させた。浸出後、5000 rpm で 3 分間遠心分離を行うことで固液分離させた。得られた固体を塩酸で完全溶解させ、水で希釈することで、固相の金属濃度を ICP-OES で測定し、マスバランスから DES 相の金属濃度を算出した。浸出性能は浸出効率(%L)、浸出における分離係数(SF)により評価し、以下の式で算出した。

$$\%L = \frac{C_{L,M,init} - C_{L,M,eq}}{C_{L,M,init}} \quad (3)$$

$$SF_{A/B} = \frac{L_A/(1 - L_A)}{L_B/(1 - L_B)} \quad (4)$$

ここで、 $C_{L,M,init}$ は金属 M の初期濃度、 $C_{L,M,eq}$ は浸出後の固相の金属 M の濃度を示す。

3. 研究結果

3. 1 DES の調製と特性評価

様々な金属配位子を組み合わせで常温で液体の DES が調製できるかを検討した。 β -ジケトンとケト-エノール互変異性を示すことから HBD となることを期待した。ホスフ

インオキンドは β -ジケトンとの組み合わせにより Li への協同抽出効果を発揮することが知られている化合物である。電荷密度の大きな配位原子を持つことから潜在的に HBA として働く。いずれの化合物も常温では固体である。HBD として HTTA, HBTA および HFTA, HBA として TBPO を用いた場合 HBD:HBA = 2:1, 1:1 の比率のみが常温で液体の DES が形成することが確認し、HBD として HTTA, HBTA および HFTA, HBA として TOPO を用いた場合 HBD:HBA = 1:1 の比率のみが常温で液体の DES が形成することが確認した。

3. 2 DES の分子間相互作用の評価

3. 2. 1 DES の固液平衡状態図

HBD/HBA 系の SLE を COSMO-RS により推算した。HTTA/TBPO 混合物および HTTA/TOPO 混合物の推算系および理想系の SLE 相図を図 4 に示す。今回用いた HBA と HBD の混合系はいずれも COSMO-RS により推定された相挙動(---)が理想的な挙動(---)と比較して低融点側に偏差を示した。このことから、HBA および HBD の混合に伴う融点降下は分子間相互作用によるものであるといえる。したがって、HTTA/TBPO, HTTA/TOPO の両方の混合物が DES に分類できることを示した。HTTA/TOPO 混合物は、HTTA/TBPO 混合物よりも融点降下の度合いが小さくなった。これは、DSC 測定で測定された TOPO および TBPO の溶融エンタルピーが影響していると考えられる。TBPO および TOPO の溶融エンタルピーは、それぞれ 10.34, 49.29 kJ/mol である。この溶融エンタルピーの値は、式(1)において融点降下に寄与する主要因の一つとして考慮される。この式によれば、溶融エンタルピーが大きいくほど、一定条件下での融点降下の程度は小さくなる傾向がある。TBPO と TOPO の値を比較すると、TOPO の溶融エンタルピーが TBPO に比べて著しく大きいため、TOPO は混合物中での融点降下が比較的小さいと考えられる。このように、溶融エンタルピーの差異が混合物の固液平衡挙動に影響を与え、両成分の挙動を特徴付けている。HTTA/TBPO 混合物および HTTA/TOPO 混合物は DES に分類できることを示したが、HTTA/TBPO 混合物の方がより”deep”な DES であると示唆された。

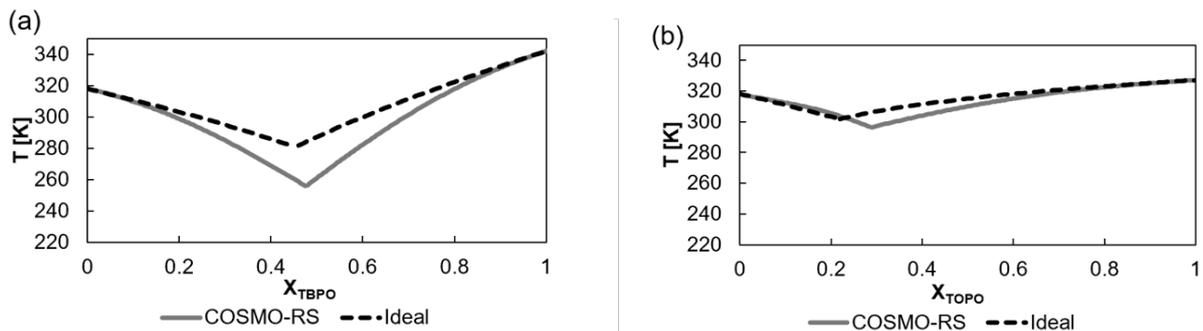


図 4 DES の推算および理想の SLE 相図(a)HTTA/TBPO 混合物, (b)HTTA/TOPO 混合物

3. 2. 2 NMR を用いた分子間相互作用の評価

HBDとHBAの分子間水素結合についてNMRおよびFT-IRを用いて分光学的観点から検証した。TOPO, およびHTTA/TOPO(2:1), HBTA/TOPO(2:1), HFTA/TOPO(2:1)の ^{31}P -NMRスペクトルを図5aに示す。TOPOのP=O基の ^{31}P -NMRピークは42.6 ppm付近にシャープなピークとして観測された。HTTA/TOPOでは45.9 ppm付近, HBTA/TOPOでは44.6 ppm付近, HFTA/TOPOでは46.8 ppm付近にピークが現れた。水素結合が生じると, P=Oの分極が増大し, Pの電子密度が低下するため, P=O基由来のPのNMRスペクトルは低磁場シフトする。低磁場側にシフトするほど, 強い水素結合が形成

していることを表す。HBAとしてTBPOを用いた場合の方がTOPOとして用いた場合よりも低磁場側へのシフト幅が大きかった。よって, TBPOを組み込んだDESのほうがより強い水素結合が形成することが示唆された。

TBPO, HTTA および HTTA/TBPO(1:1)のFT-IRスペクトルを図5bに示す。1580 cm^{-1} 付近と1635 cm^{-1} 付近にはHTTAのケトン基のC=O伸縮振動に由来するピークが確認できる。これらのピークはHTTA/TBPO-DESおよびHTTA/TOPO-DESの生成後は約15 cm^{-1} ブルーシフトした。このピークのシフトは, HTTAのエノール体における分子内水素結合がDES形成後に消失したことを示唆している。

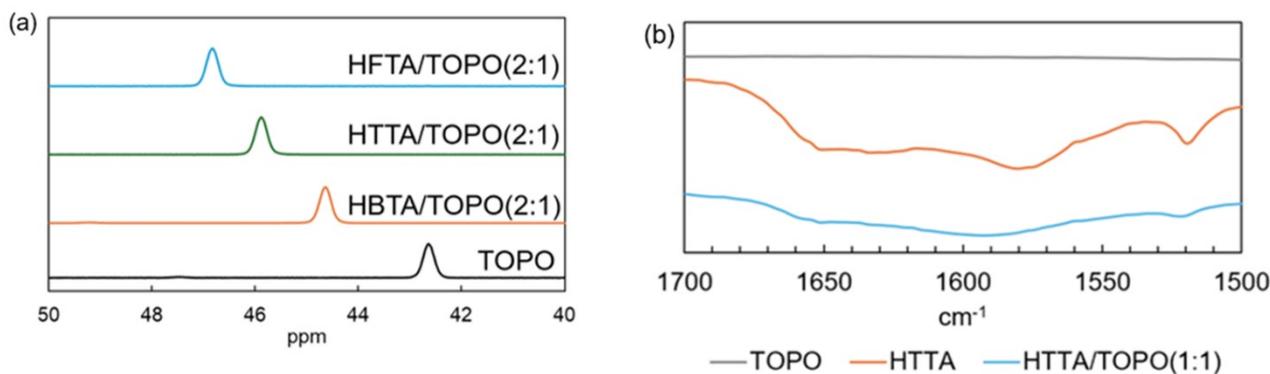


図 5 (a) ^{31}P -NMR および(b) FT-IR を用いた DES における HBD-HBA 間の分子間相互作用評価

3.3 液液抽出試験

疎水性 DES を用いた Li, Na, K, Mg, Ca の抽出試験を行った。HTTA/TOPO, HFTA/TOPO および HBTA/TOPO を用いた各金属の抽出に及ぼす水相 pH の依存性を図 6 に示す。HBA を TBPO として用いた場合の DES は pH の上昇とともに各金属の抽出率は上昇し、抽出序列は $Mg \approx Ca > Li \gg Na > K$ であった。HBA を TOPO として用いた場合の DES は pH の上昇とともに各金属の抽出率は上昇し、抽出序列は $Mg \approx Ca > Li \gg Na > K$ であった。二価の陽イオンである Ca, Mg は抽出序列が高いことが示され、さらに、一価の陽イオンである Li, Na, K のうち、イオン半径が小さい Li が最も抽出されやすいことが示された。 β -ジケトンとホスフィンオキシドは酸素が配位原子であり、HSAB 則では硬い塩基に分類される。アルカリ金属・アルカリ土類金属は電荷密度が高く硬い酸に分類されるため、酸素配位子と親和性が高いことで高い抽出率を示したと考えられる。

HBA として TBPO を用い、HBD を変化させた場合、各金属の抽出序列および抽出率に大きな変化は見られなかった。同様に、HBA として TOPO を用いて HBD を変化させた場合も、各金属の抽出序列および抽出率に大きな変化は見られなかった。HBD として置換基の異なるフッ素置換 β ジケトンを用い、HBA としてアルキル鎖の異なるホスフィンオキシドを用いたが、液液抽出系では HBD および HBA のいずれを変化させても、各金属の抽出序列および抽出率に大きな変化は見られなかった。また、pH が 6 以上では、Mg の抽出率が 100%、Li の抽出率が約 80%に達することが示された。Mg が Li の抽出率より高いことから、液液抽出系では Li を選択的に抽出することが困難であることが示された。

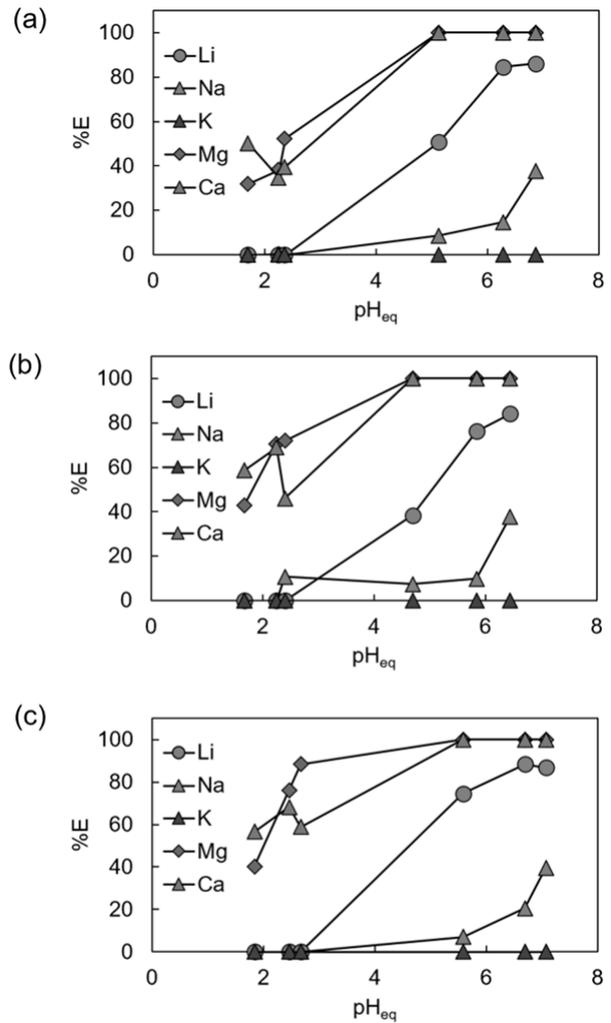


図 6 各金属の抽出に及ぼす水相 pH の依存性
(a)HTTA/TOPO、(b)HFTA/TOPO、(c)HBTA/TOPO

3.4 金属塩の浸出試験

DES を用いた金属塩の浸出試験を行った。HFTA/TBPO-DES, HTTA/TBPO-DES, HBTA/TBPO-DES によるリン酸三リチウムおよびリン酸三マグネシウム八水和物の浸出効率を図 7 に示す。HBA を TBPO として用いた HBD:HBA = 1:1 の DES を用いた浸出効率を示しており、HTTA/TBPO(1:1)では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 93%, 51%および 12.7 であり、HFTA/TBPO(1:1)では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 81%, 90%および 0.5 であり、HBTA/TBPO(1:1)では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 67%および 1.0 である。Li の浸出率は HTTA/TBPO(1:1) > HFTA/TBPO(1:1) > HBTA/TBPO(1:1)であり、Li の選択性の序列は HTTA/TBPO(1:1) > HBTA/TBPO

(1:1) > HFTA/TBPO(1:1)であった(図 7a)。HBA を TBPO として用いた HBD:HBA = 2:1 の DES を用いた浸出効率は、HTTA/TBPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 89%, 57%および 6.1 であり、HFTA/TBPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 80%, 93%および 0.3 であり、HBTA/TBPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 63%, 90% および 0.2 であった。Li の浸出率は HTTA/TBPO > HFTA/TBPO > HBTA/TBPO であり、Li の選択性の序列は HTTA/TBPO > HFTA/TBPO > HBTA/TBPO であった(図 7b)。HBA を TOPO として用いた HBD:HBA = 2:1 の DES を用いた浸出効率については、HTTA/TOPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 83%, 55%および 4.0 であり、HFTA/TOPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 81%および 1.0 であり、HBTA/TOPO では Li, Mg の浸出率および分離係数がそれぞれ 69%, 75%および 0.8 である。Li の浸出率は HTTA/TOPO > HFTA/TOPO > HBTA/TOPO であり、Li の選択性の序列は HTTA/TBPO > HFTA/TBPO > HBTA/TBPO であった。HBA を TOPO として用いた場合、HBA を TBPO として用いた場合よりも浸出率が劣っていた。HBA として TBPO を用いた場合、HBD:HBA = 1:1 の DES は HBD:HBA = 2:1 の DES よりも Li の浸出率および浸出選択性が優れていることが示された。分子間水素結合の強さの序列は、HFTA/TBPO > HTTA/TBPO > HBTA/TBPO となり、強い水素結合を形成可能である化合物は酸性度が強い傾向がある。酸性度が増加するほど DES 中のプロトンを放出しやすくなり、系中の pH が減少したと考えられる。その結果、pH が低い系ではリン酸の状態が存在しやすくなり平衡が傾くことで金属塩が分解しやすくなり、リン酸イオンと金属を脱離させやすい。酸性度が強いと Li, Mg のどちらも脱離させてしまうため、電荷密度が高い Mg が優先的に DES と強い錯体形成を行うため、HFTA/TBPO(1:1)は Mg の浸出効率が高いと考えられる。また HBD の比率を増加させると Mg がより浸出されたが、これは HBD の組成を増加させることにより酸性度が増加し、Mg がより浸出されたと考えられる。また、金属塩としてリン酸マグネシウム八水和物を使用しており、浸出に伴って系中に水が放出されることが考えられる。DES に水を添加した場合、わずかに酸性になる。

このため、系中の水が存在することで Mg の浸出効率が増加すると考えられる。

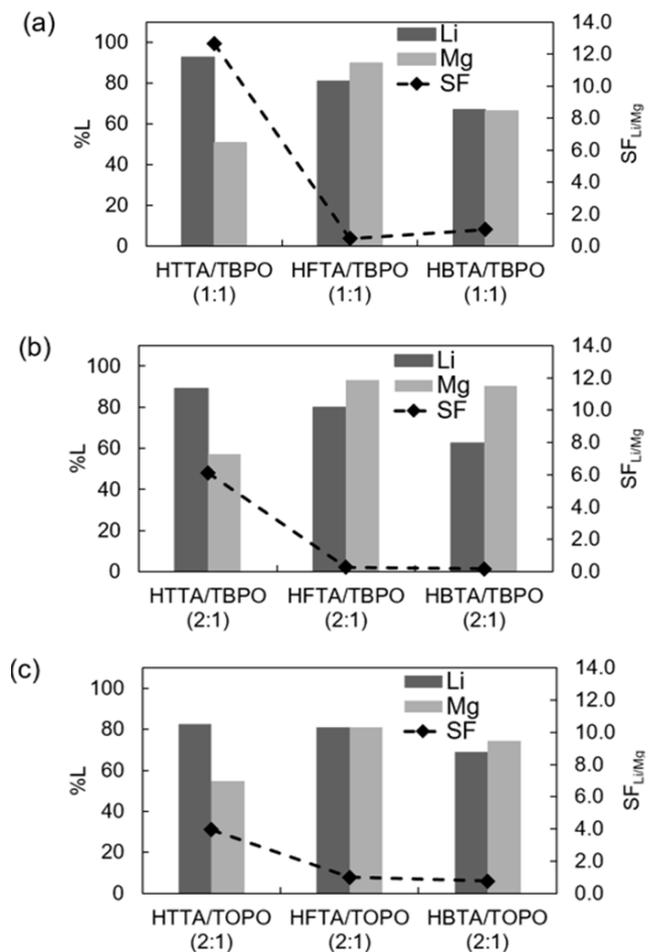


図 7 DES を用いたリン酸三リチウムおよびリン酸三マグネシウム八水和物の浸出選択性

3. 5 DES への Li の浸出形態

金属塩の浸出前後の DES について、FT-IR を用いて分光学的観点から評価した。Li₃PO₄ および Mg₃PO₄·8H₂O の浸出前後の HTTA/TBPO(1:1) の FT-IR スペクトルを図 8 に示す。

DES 中の HTTA の C=O 伸縮振動に由来するピークは 1593 cm⁻¹ 付近に見られるが、Li, Mg 浸出後はピークが約 30 cm⁻¹ ブルーシフトした。また、TOPO の 1150 cm⁻¹ 付近の P=O 伸縮振動は Li, mg 浸出後はピークが約 20 cm⁻¹ ブルーシフトした。これは、Li, Mg と DES の錯体形成に由来するピークだと考えられる。β-ジケトンとホスフィンオキンドを用いた協同抽出系では、1 分子の β-ジ

ケトン(H)の C=O の酸素と 2 分子のホスフィンオキシド (L) が 1 分子の Li イオンを抽出し, $\text{Li}[\text{R}][\text{L}]_2$ 錯体を形成することが知られている⁷⁾。Mg イオンは 2 価の陽イオンであるため 1 価の陽イオンである Li イオンの錯体とは異なる。しかし, Li と似たピークシフトを示したため, Li と同様に β -ジケトンとホスフィンオキシドがどちらも配位した錯体を形成していると推察される。以上より, Li, Mg に対して HTTA および TBPO の両方が配位することで, 協同抽出錯体が形成されていることが示唆された。

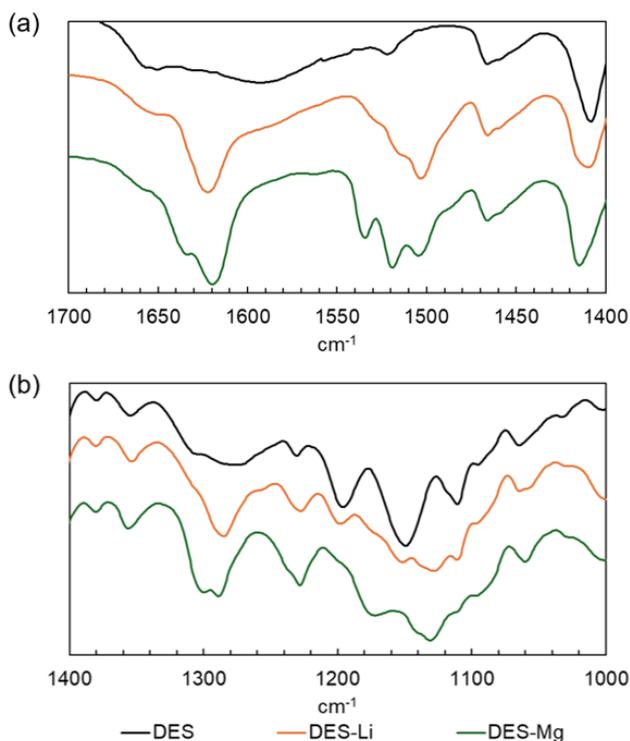


図 8 DES によるリン酸塩浸出後の FT-IR スペクトル

4. 結言

本研究では, 疎水性深共晶溶媒を用いた液液および固液抽出によるリチウムの分離について検討した。 β -ジケトンである HTTA, HFTA, HBTA を水素結合ドナー (HBD) とし, ホスフィンオキシドである TBPO および TOPO を水素結合アクセプター (HBA) とした用いた場合, HTTA/TBPO (1:1), HTTA/TBPO (2:1), HFTA/TBPO (1:1), HFTA/TBPO (2:1), HBTA/TBPO (1:1), HBTA/TBPO (2:1) および HTTA/TOPO (2:1), HFTA/TOPO (2:1), HBTA/TOPO (2:1) の組み合わせは常温で液体となった。COSMO-RS 法によって HBD-HBA 混合物の固液平衡相図を推算したところ, HTTA/TBPO-DES および HTTA/TOPO-DES は理想系に対して大幅な融点降下を示した。NMR および FT-IR を用いて HBD-HBA 間の分子間相互作用を評価し, この相挙動の違いが分子間の水素結合の強さの違いに起因していることを示した。Li, Mg, K, Ca, Mg を含む水相を調製し, 抽出溶媒として HTTA/TBPO (1:1), HTTA/TBPO (2:1), HFTA/TBPO (1:1), HBTA/TBPO (1:1) および HTTA/TOPO (2:1), HFTA/TOPO (2:1), HBTA/TOPO (2:1) を用いたところ, Mg, Ca および Li が K と Na に対して優先的に抽出され, DES を用いた液液抽出系ではリチウムの抽出率が Mg より低いことが確認された。固体のリン酸三リチウムおよびリン酸三マグネシウム八水和物を HTTA/TBPO (1:1), HTTA/TBPO (2:1), HFTA/TBPO (1:1), HFTA/TBPO (2:1), HBTA/TBPO (1:1), HBTA/TBPO (2:1) および HTTA/TOPO (2:1), HFTA/TOPO (2:1), HBTA/TOPO (2:1) を用いて浸出させた。HTTA/TBPO (1:1) が Li の選択性および浸出率が最も良好であり, HBD の組成を増加させると Mg の浸出効率の増加に伴い Li の選択性が減少した。液液抽出ではリチウムの抽出率がマグネシウムより劣っていたが, 固液の分離場を用いる浸出では, リチウムがマグネシウムよりも優先的に抽出された。Li, Mg を含む金属塩における浸出前後の HTTA/TBPO (1:1) を FT-IR スペクトルを用いて比較を行った。Li および Mg に対して HTTA と TBPO の両方が配位することで協同抽出錯体が形成されていることが示唆された。

5. 今後の課題

浸出に基づく Li/Mg 分離挙動が液液抽出と大きく異なるメカニズムは全く明らかとなっておらず、速度論的な溶解機構や溶解動態の研究が必要である。また、塩湖かん水から難溶性塩として Li/Mg 混合物を得る反応晶析法に関する研究例は極めて少なく、種々の反応条件の検討が必要である。晶析と選択溶解を組み合わせた分離プロセスの実証に向けて、選択溶解のメカニズム解明とプロセス開発の両軸で今後も研究を進めたい。

6. 文献

1. S.E. Kesler, P.W. Gruber, P.A. Medina, G.A. Keoleian, M.P. Everson, T.J. Wallington, Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits, *Ore Geol. Rev.* 48 55–69 (2012).
2. J. Cabello, Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review, *Ore Geol. Rev.* **128** (2021).
3. I. K., I. H., The Synergistic Selective Extraction of Lithium (I) with 2-T henoyltrifluoroacetone and 1 , 10-Phenanthroline Derivative, *Solvent Extr. Res. Dev. Japan.* **9** 13–25 (2002).
4. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications, *Chem. Rev.* **114** 11060–11082 (2014).
5. T. Hanada, N. Schaeffer, M. Katoh, J. A. P. Coutinho, M. Goto, Improved separation of rare earth elements using hydrophobic deep eutectic solvents: liquid–liquid extraction to selective dissolution, *Green Chem.*, **26**, 9671–9675 (2024).
6. J.C. Sloop, C.L. Bumgardner, G. Washington, W.D. Loehle, S.S. Sankar, A.B. Lewis, Keto-enol and enol-enol tautomerism in trifluoromethyl- β -diketones, *J. Fluor. Chem.*, **127** 780–786 (2006).
7. B. Swain, Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **91** 2549–2562 (2016).

Development of Lithium Separation Technique Based on the Solubility of Salts in Deep Eutectic Solvents

Takafumi Hanada

Tokushima University

Summary

In lithium production from salt lake brine, the separation of lithium from abundant alkali and alkaline earth metals is a decisive factor in the success of the process. Solvent extraction is one of the industrially viable techniques for rapid metal separation; however, conventional extraction systems struggle with the separation of lithium and magnesium. In response to this challenge, the authors have proposed a lithium separation method based on solid-liquid extraction. By employing appropriately molecularly designed deep eutectic solvents (DES) for the poorly water-soluble phosphate salts of lithium and magnesium, it becomes possible to selectively extract lithium from mixed salts. DESs, which are mixtures of hydrogen bond donors (HBDs) and hydrogen bond acceptors (HBAs), have gained attention as third-generation solvents that can serve as alternatives to water and organic solvents. This study investigates the effect of DES molecular structure on the mutual separation of lithium and magnesium. DESs were prepared using various β -diketone compounds as HBDs and alkylphosphine oxides as HBAs. The ^{31}P nuclear magnetic resonance spectra confirmed that the intermolecular interactions between HBD and HBA vary depending on the Brønsted acidity of the HBD. Among the β -diketones, the strength of intermolecular interactions with the HBA followed the order: furyl > thenoyl > benzyl substituents.

In liquid-liquid extraction tests using aqueous solutions containing lithium and magnesium, divalent metal ions such as magnesium were preferentially extracted depending on the pH of the aqueous phase, making selective lithium extraction challenging. On the other hand, when phosphate salts of each metal were directly contacted with the DES for solid-phase extraction, it was found that DESs containing β -diketones with thenoyl groups enabled preferential dissolution of lithium over magnesium. These results highlight that, in addition to the cooperative effect of β -diketones and phosphine oxides, substituent design plays a crucial role in enhancing lithium/magnesium separation performance.