

7

助成番号 0107

海水中のリチウムイオンに対する高選択的吸着特性を有する 新規ポリマー吸着剤の界面鋳型重合法による創製

助成研究者：迫口明浩（崇城大学 工学部応用化学科）

共同研究者：中塩文行（崇城大学 工学部応用化学科）

本研究の最終目的は、海水中に微量（約 0.17ppm）存在するリチウムを効率よく採取するために、高い分離能を有する新規ポリマー吸着剤を開発することである。

近年、携帯電話を初めとする携帯用電子機器の飛躍の需要の伸びにより、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池の需要も伸びている。将来、大容量電池、リチウム-アルミニウム合金、核融合炉が実用化された場合、現在比較的潤沢に存在するリチウム鉱石の埋蔵量を上回る需要になることが予測され、未利用資源の開発が次世代の課題になると考えられている。その未利用資源で有望視されているのが海水および地熱水中のリチウムイオンである。

現在、海水中のリチウムイオンの吸着剤としてマンガン酸化物が知られているが、実用化のために微粒子をポリマーバインダーで造粒する必要があり、未解決の課題が多い。

そこで本研究では、界面鋳型重合法を用いて多孔性ポリマー表面にリチウムイオンを認識する部位を構築し、リチウムイオンに対する選択性が高い吸着剤を新規に開発するための基礎的検討を行った。

まず、新たに合成したフッ素を含む β -ジケトンとトリオクチルホスフィンオキシドがリチウムイオンに対して高い認識能を有することを、溶媒抽出実験より明らかにした。この混合抽出剤を機能性モノマーとし、これに界面活性剤、重合開始剤を含むジビニルベンゼン溶液とリチウムイオンを含む水溶液でW/O型エマルジョンを作製して、これを重合することでポリマー吸着剤を合成した。この新規ポリマー吸着剤のリチウムイオンに対する吸着特性を調べたところ、弱アルカリ域で良好な吸着特性が得られた。さらに、海水中に多量含まれるナトリウムイオンに対してはほとんど吸着能をもたず、リチウムイオンに対する高い選択性を有する吸着特性が明らかになった。さらに、ポリマー吸着剤の合成時にゲストとしてのリチウムイオンを用いなくても同様な吸着特性が発現した。

次に、 β -ジケトンとホスフィンオキシドを長鎖アルキル基で連結した新しい二機能性抽出剤を合成し、これを用いて界面鋳型重合法によりリチウムイオンを認識する部位をポリマー表面に構築し、実用化に向けた新規吸着剤の開発を試みた。第1段階として、フッ素を含まない β -ジケトンを用いた二機能性抽出剤を合成し、リチウムイオンに対する溶媒抽出実験を行ったところ、高アルカリ域でリチウムイオンに対する高い選択的認識能を有することを見出した。この二機能性抽出剤を機能性分子として合成されたポリマー吸着剤は、高アルカリ域でリチウムイオンの吸着が可能であった。

以上の結果より、フッ素を含む β -ジケトンを用いた二機能性抽出剤にはリチウムイオンに対する高い吸着特性が期待される。現在、種々の合成ルートにて合成中である。

7

助成番号 0107

海中のリチウムイオンに対する高選択的吸着特性を有する 新規ポリマー吸着剤の界面鋳型重合法による創製

助成研究者：迫口明浩（崇城大学 工学部 応用化学科）

共同研究者：中塩文行（崇城大学 工学部 応用化学科）

1. 研究目的

本研究の最終目的は、海水中に微量（約 0.17 ppm）存在するリチウムを効率よく採取するために、高い分離能を有する新規ポリマー吸着剤を開発することである。

近年、携帯電話を初めとする携帯用電子機器の飛躍的需要の伸びにより、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池の需要も伸びている。将来、大容量電池、リチウム-アルミニウム合金、核融合炉が実用化された場合、現在比較的潤沢に存在するリチウム鉱石の埋蔵量を上回る需要になることが予測され、未利用資源の開発が次世代の課題になると考えられている。その未利用資源で有望視されているのが海水[1]および地熱水中のリチウムイオンである。現在、海中のリチウムイオンの吸着剤としてマンガン酸化物が知られているが、実用化のために微粒子をポリマーバインダーで造粒する必要があり、未解決の課題が多い。

そこで本研究では、界面鋳型重合法[2]を用いて多孔性ポリマー表面にリチウムイオンを認識する部位を構築し、リチウムイオンに対する選択性が高い吸着剤を新規に開発するための基礎的検討を行った。界面鋳型重合法によるポリマー吸着剤の調製法の概略図を Fig.1 に示す。

本研究において、まず、リチウムイオンの認識システムとして β -ジケトンと中性有機リン化合物の協同効果[3]に注目し、 β -ジケトンへのフッ素原子の導入を試みた。さらに、 β -ジケトンと中性有機リン化合物の特性を1分子内に有する二機能性の化合物を分子設計し、合成した。次に、これら化合物によるリチウムイオンの認識能をリチウムイオンの抽出実験によって調べた。これらリチウムイオン認識システムの開発を基礎にして、新規化合物とリチウムイオンとの錯体をポリマー表面に固定化し、リチウムイオンを脱着することでリチウムイオンに相補的な結合部位を有する新規ポリマー吸着剤を界面鋳型重合法によって調製し、リチウムイオンの吸着特性を検討した。

2. 研究方法

2.1 フッ素含有 β -ジケトン 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,5-hexadecanedione ($C_{11}pF\beta DK$) の合成

本研究室では、リチウムのリサイクルプロセスの開発を目的とし、新規に長鎖アルキル基を有する β -ジケトン系抽出剤である 1-phenyl-1,3-tetradecanedione($C_{11}Ph\beta DK$)の合成を行い、 $C_{11}Ph\beta DK$ と中性有機リン化合物との協同抽出系を用いてリチウムの抽出特性を報告した。[3]

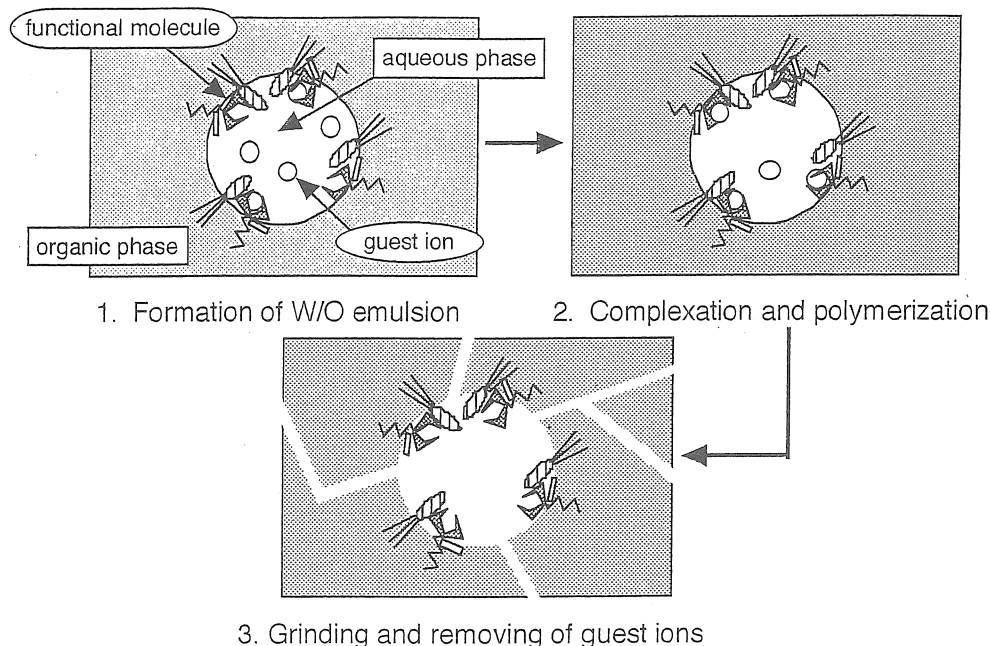
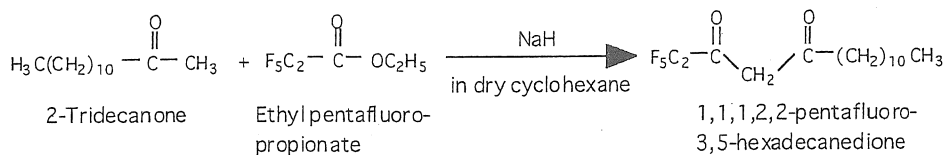


Fig.1 Schematic illustration of surface template polymerization with W/O emulsion

さらなるリチウムイオン認識能の向上を目指して、フッ素含有β-ジケトンである 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,5-hexadecanedione ($C_{11}pF\beta DK$)を Scheme 1 に従い合成した。目的物の構造確認は、IR (neat)、 1H NMR ($CDCl_3$)、 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)、質量分析および元素分析により行った。



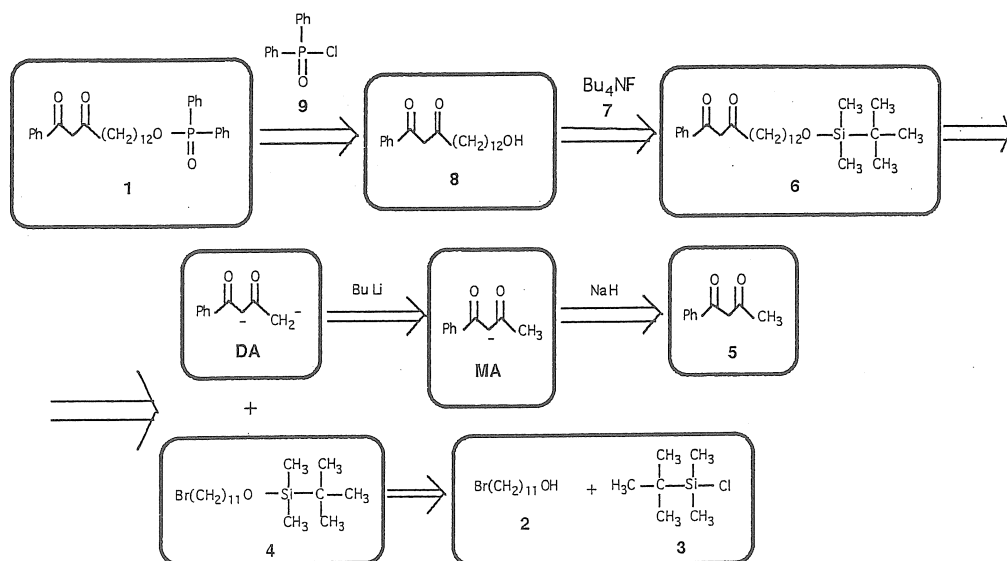
Scheme 1. Synthesis of 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,5-hexadecanedione ($C_{11}pF\beta DK$)

2.2 二機能性抽出剤 15-phenyl-13,15-dioxopentadecyldiphenyl phosphinate ($\text{Ph}\beta DK-C_{12}\text{-DPhP}$) の合成

協同効果によってリチウムを抽出することができる長鎖アルキル基を有するβ-ジケトン系抽出剤 $C_{11}Ph\beta DK$ と酸化ホスフィン系抽出剤 Trioctylphosphine oxide (TOPO)との混合系抽出剤の結果[3]から、β-ジケトン系抽出剤のβ-ジケトン部と酸化ホスフィン系抽出剤のホスフィンオキド部を合わせ持つ新規二機能性抽出剤 15-phenyl-13,15-dioxopentadecyldiphenyl phosphinate ($\text{Ph}\beta DK-C_{12}\text{-DPhP}$)をデザインした。そこで、Scheme 2 に示す逆合成ルートに従って新規二機能性抽出剤の合成を行うことを計画した。

本合成操作は主に4つの過程から成る。すなわち、(1)11-Bromo-1-undecanol 2 のシリル化、(2)シリルオキシ置換β-ジケトン体 6 の合成、(3)シリルオキシ置換β-ジケトン体 6 の脱シリル化、お

よび(4) Ph β DK-C₁₂-DPhP 1 の合成の4段階である。生成物 4, 6, 8 及び新規二機能性抽出剤 Ph β DK-C₁₂-DPhP 1 の構造解析は、IR(液体は neat, 固体は KBr), ¹H NMR(CDCl₃), ¹³C NMR(CDCl₃), FAB-MS 及び元素分析により行った。



Scheme 2. Retro-synthesis of 15-phenyl-13,15-dioxopentadecyldiphenyl phosphinate (Ph β DK-C₁₂-DPhP)

2.3 抽出平衡実験

リチウムイオンと錯形成する抽出剤として用いたフッ素含有 β -ジケトン、中性有機リン化合物および二機能性抽出剤の分子構造を Fig.2 に示す。

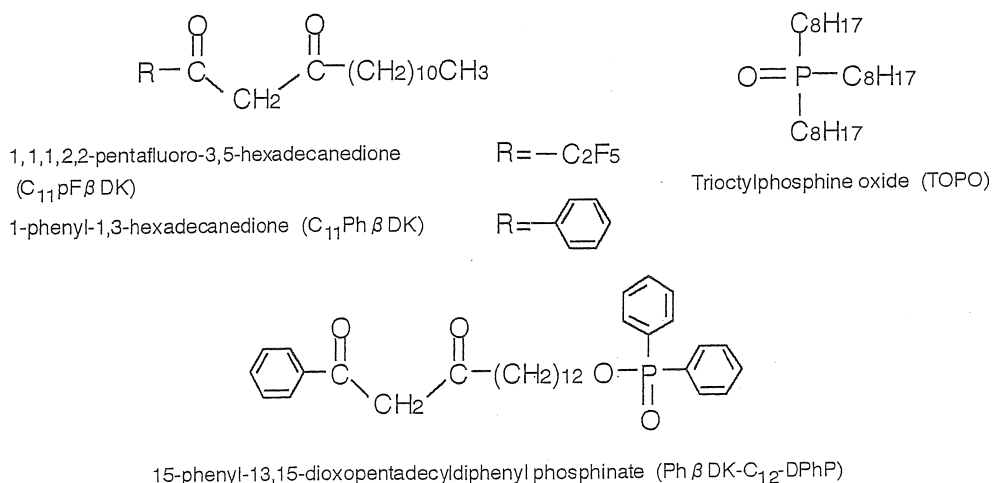


Fig.2 Molecular structures of extractants used in this work

フッ素含有 β -ジケトン $C_{11}pF\beta DK$ と中性有機リン化合物 TOPO を含むトルエン溶液 (有機相) と pH を調整したリチウム水溶液 (水相) を調製した。有機相 20ml と水相 20ml をサンプル瓶に等量混合し、恒温槽中で1時間振盪後、303Kの恒温槽中で1日以上静置し平衡とした。

抽出平衡後の水相中のリチウム濃度と有機相を $100\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硝酸で逆抽出した水溶液中のリチウム濃度を、原子吸光分析装置 (AA-6200 : 島津製作所製) を用いて測定した。また、抽出平衡後の水相の pH を pH メータ (F-22 : 堀場製作所製) を用いて測定した。

さらに、新規二機能性抽出剤 $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ を含むトルエン溶液 (有機相) と pH を調整したリチウム水溶液 (水相) を調製し、同様にして $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ によるリチウムの抽出平衡実験も行った。

2.4 分子動力学計算

まず、前報[3]と同様にして、 $C_{11}pF\beta DK$ および TOPO の最安定構造を半経験的分子軌道計算によって求めた。次に、以前報告した方法[4]と同様にして、 $C_{11}pF\beta DK$ -TOPO 混合系抽出剤によるリチウムの抽出において生成するリチウム錯体、 $Li^+ : C_{11}pF\beta DK (R) : TOPO (1:1:1)$ 錯体の最安定構造を分子力学計算により求めた。

さらに、液液界面における分子動力学計算は、分子モデリングシステム (HyperChem , Hypercube 製) 上で、力場パラメータとして MM+ を用いて行われた。まず、ヘプタン-水系セル ($25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$) の界面の中心部に、リチウム錯体の最安定構造を配置して初期状態を設定した。次に、ヘプタン-水系セル中の溶媒分子を対象にして、MM+により系の歪みを解消した後、1fs 間隔で 50ps の分子動力学計算を行った。

2.5 界面鑄型重合法によるポリマー吸着剤の調製

ポリマー形成モノマーおよび重合開始剤として、それぞれジビニルベンゼン(DVB)および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いた。エマルジョン安定剤としては、非イオン性界面活性剤であるL-グルタミン酸ジオレイルリビトール($2C_{18} \Delta^{\circ} GE$)を用いた。また、機能性分子としては、フッ素含有 β -ジケトン系抽出剤 $C_{11}pF\beta DK$ 、二機能性抽出剤 $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ 、および中性有機リン化合物 TOPO を用いた。

シリカゲル処理によって重合禁止剤を除去した DVB 20ml に、1) $C_{11}pF\beta DK$ および TOPO、2) $C_{11}pF\beta DK$ 、3) TOPO または 4) $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ (それぞれ $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を加え、さらに希釈剤としてトルエン 10ml を加えて、これを有機相(30ml)とした。また、有機相が1~3) の場合には pH8.0、4) の場合には pH12.5 にそれぞれ調整した 150mM LiCl 水溶液 15ml を用意し、これらを水相とした。

これら、2種類の溶液を混合し、ホモジナイザーを用いて4分間高速攪拌(2400rpm)することにより W/O 型エマルジョンを作製した。このエマルジョンをアルゴン気流下約 100rpm で攪拌しながら水浴で加熱し、さらに重合開始剤である AIBN を添加して約 350rpm で攪拌しながら、60°Cで

約 1.5 時間重合した。

重合終了後、得られた白色ブロック状のポリマーを真空乾燥して、トルエンと水を除去した。この乾燥されたポリマーを乳鉢で粉碎した後、0.1N 塩酸とイオン交換水で鑄型ゲストとして用いたリチウムイオンを除去した。この操作は、洗浄液中に脱着されたリチウムイオンが原子吸光分析装置(AA-6200、島津製作所製)により検出されなくなるまで繰り返した。真空乾燥後、白色粉末の鑄型ポリマーを得た。

また、鑄型ゲストを用いない非鑄型ポリマー(機能性分子: $C_{11}pF\beta DK$ および TOPO)を調製したが、その調製法は鑄型ポリマーと同様である。

2.6 ポリマー吸着剤によるリチウムイオンの吸着実験

機能性分子として $C_{11}pF\beta DK+TOPO$ 、 $C_{11}pF\beta DK$ 、TOPO および $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ をそれぞれ用いた 4 種類の鑄型ポリマーを調製した。これらのポリマーを用いての吸着実験はポリマー調製直後にバッチ法によって行った。それぞれの鑄型ポリマーを 0.1g 精秤し、0.1M リン酸二水素カリウム-0.1M 四ホウ酸ナトリウム、0.1M 四ホウ酸ナトリウム-0.1M 水酸化ナトリウムを用いて所定の pH に調整した 0.1mM のリチウムイオンを含んだ水溶液を加えた。この溶液を一昼夜接触振盪させた。平衡状態に達した後、溶液をディスパーザブルフィルター(孔径 0.2 μm)を用いてろ過し、ろ液を回収した。このろ液中の残存リチウム濃度とリチウム水溶液の初濃度を原子吸光分析装置(AA-6200、島津製作所製)で測定した。また、水相の平衡後の pH を pH メータ(F-22 : 堀場製作所製)で測定し、水相の平衡 pH とリチウムイオン吸着量 $q[\mu mol/g]$ との関係を求めた。また、機能性分子として $C_{11}pF\beta DK$ と TOPO を用いた非鑄型ポリマーにおいても同様に吸着実験を行い、水相の平衡 pH とリチウムイオン吸着量 q との関係を求めた。

2.7 $C_{11}pF\beta DK$ と TOPO を機能性分子として用いたリチウム鑄型樹脂によるリチウムイオンとナトリウムイオンの吸着分離実験

吸着実験はポリマー調製直後にバッチ法によって行った。機能性分子として $C_{11}pF\beta DK$ と TOPO を用いて調製した鑄型ポリマーを 0.1g 精秤し、0.1M リン酸二水素カリウム-0.1M アンモニア、0.1M アンモニア-0.1M 塩化アンモニウムを用いて所定の pH に調整した 0.1mM のリチウムイオンとナトリウムイオンを含んだ水溶液(二金属共存)を加えた。この溶液を一昼夜接触振盪させた。平衡状態に達した後、ディスパーザブルフィルターを用いて溶液をろ過し、ろ液を回収した。その後、初濃度とろ液中の残存リチウムイオン濃度、残存ナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置で測定し、リチウムイオンとナトリウムイオンの吸着量 q を求めた。また、水相の平衡後の pH を pH メータで測定した。

3. 研究結果と考察

3.1 新規抽出剤によるリチウムイオンの抽出平衡特性

フッ素含有 β -ジケトン $C_{11}pF\beta DK$ と中性有機リン化合物 TOPO の混合抽出剤によるリチウムイオンの抽出率と pH の関係を Fig.3 に示す。Fig.3 に示すように、中性付近で高い抽出率が得られ、pH8 で約 100%の抽出率が達成された。一方、 $C_{11}Ph\beta DK$ と TOPO の混合抽出剤の場合、pH11 および 12.5 付近の抽出率がそれぞれ約 50 %および 90 %であった。 β -ジケトンへ電気陰性度の大きいフッ素を導入することによって、リチウムに対する抽出特性を向上させることが可能であった。

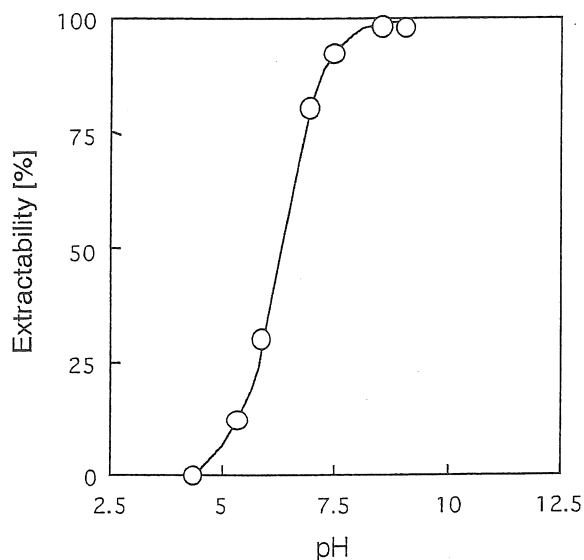


Fig.3 Effect of pH on extraction of Li(I) ion with $C_{11}pF\beta DK$ and TOPO

また、二機能性抽出剤 $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ は、高 pH 領域でリチウムイオンの抽出が可能であり、pH13 付近で抽出率 36%であった。

以上の結果より、二機能性抽出剤の β -ジケトン部に近い置換基のフッ素化による抽出特性の向上が期待される。

3.2 液液界面におけるリチウム錯体の界面吸着特性

リチウム、 $C_{11}pF\beta DK$ および TOPO によって形成されたリチウム錯体のヘプタン-水系界面における分子動力学計算の結果を、Fig.4 に示す。分子動力学計算において、計算開始から 10ps 以内に平衡状態に達した。ここで、Fig.4 に示す界面付近の実線は、界面にリチウム錯体が存在しないときの界面領域で、約 7Åの厚みであった。Fig.4 に示すように、 $Li^+-C_{11}pF\beta DK(R)-TOPO$ の 1:1:1 錯体を構成する TOPO のアルキル鎖がヘプタン相中に存在し、リチウムの水和水およびペルフルオロアルキル基 ($-C_2F_5$) が水相中に引き込まれたような吸着状態になった。このような液液界面でのリチウム錯体の吸着状態に関する知見は、界面鑄型重合法による吸着剤の調製に対して基本的かつ重要な情報を提供してくれるものと期待される。そこで、現在、トルエン-水系界面における分子動力学計算と、二機能性抽出剤のリチウム錯体に関する分子動力学計算を検討中であり、本吸

着剤の吸着特性向上に有益な情報を与えてくれるものとする。

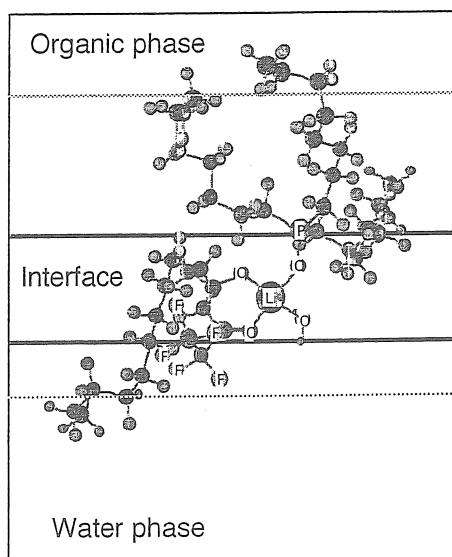


Fig.4 Molecular dynamics simulation of adsorption of Li^+ - $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ (R)-TOPO complex

3.3 界面鑄型重合法によるポリマー吸着剤によるリチウムイオンの吸着特性

3.3.1 β -ジケトンと中性有機リン化合物を用いたポリマー吸着剤

Fig.5 に機能性分子として $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ と TOPO、 $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ のみ、TOPO のみを用いたリチウム鑄型ポリマー、さらに、機能性分子を用いていないリチウム鑄型ポリマーによるリチウムイオンの吸着量と平衡 pH の関係を示す。Fig.5 に示すように、 $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ と TOPO を機能性分子として用いたリチウム鑄型ポリマーがリチウムイオンを吸着するのに対し、 $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ のみ、TOPO のみを機能性分子として用いたリチウム鑄型ポリマーおよび機能性分子を用いていないリチウム鑄型ポリマーはほとんどリチウムイオンを吸着しなかった。 $\text{C}_{11}\text{Ph}\beta\text{DK}$ -TOPO 系[5]と同様に、ポリマー表面に $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ と TOPO が配位したリチウム錯体を固定化することによっても、抽出実験によって確認された $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ -TOPO 系の協同効果が発現した。

Fig.6 に機能性分子としてフッ素含有 β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ またはフッ素を含有していない β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{Ph}\beta\text{DK}$ と TOPO を用いて調製した2種類のリチウム鑄型ポリマーによるリチウムイオンの吸着量と平衡 pH の関係を示す。Fig.6 に示すように、 $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ と TOPO を機能性分子として用いたリチウム鑄型ポリマーは、 $\text{C}_{11}\text{Ph}\beta\text{DK}$ と TOPO を機能性分子として用いたリチウム鑄型ポリマー[5]よりも低 pH 領域においてリチウムイオンを吸着した。3.1 で示したように、フッ素原子を5個含有した $\text{C}_{11}\text{pF}\beta\text{DK}$ と TOPO の混合抽出剤は中性付近でリチウムを抽出するのに対して、フッ素原子を含有しない $\text{C}_{11}\text{Ph}\beta\text{DK}$ と TOPO の混合抽出剤は高 pH 領域でリチウムの抽出が可能であった。このリチウムイオンとの錯形成反応の差が、これら2種類のリチウム鑄型ポリマーによるリチウムイオンの吸着特性に影響を及ぼしているものと考えられる。

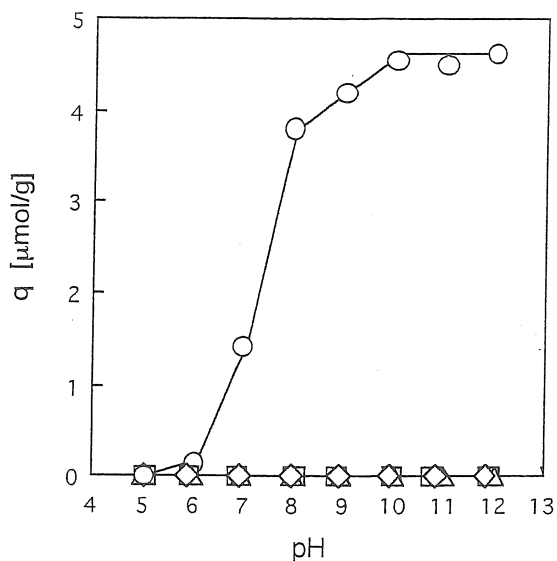


Fig.5 Adsorption behavior of Li(I) ion with the Li(I)-imprinted polymers prepared with C₁₁pFβDK and TOPO (O), C₁₁pFβDK (◇), TOPO (△), and without functional molecules (□)

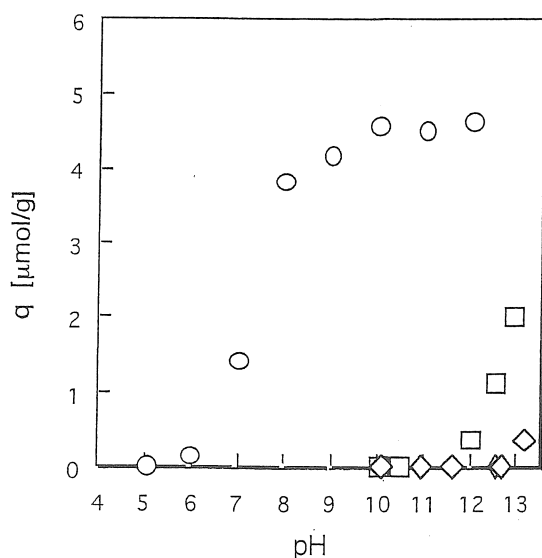


Fig.6 Effect of pH on adsorption of Li(I) ion with the Li(I)-imprinted polymers prepared with C₁₁pFβDK and TOPO (O), C₁₁pFβDK and TOPO [5] (□) or PhβDK-C₁₂-DPhP (◇)

機能性分子として C₁₁pFβDK と TOPO を用いて調製したリチウム鋳型ポリマーと非鋳型ポリマーによるリチウムイオンの吸着量と平衡 pH の関係を Fig.7 に示す。Fig.7 に示すように、鋳型ポリマーのリチウムイオン吸着量が大きかったため、若干の鋳型効果が確認できた。

C₁₁pFβDK と TOPO を機能性分子として用いて調製したリチウム鋳型ポリマーによるリチウムイオンとナトリウムイオンの吸着量と平衡 pH の関係を Fig.8 に示す。Fig.8 に示すように、C₁₁pFβDK

と TOPO を機能性分子として用いたリチウム鑄型ポリマーはナトリウムイオンをほとんど吸着せず、吸着量の比で約 400 倍のリチウムイオンを選択的に吸着した。これは、機能性分子として用いた C₁₁pFβDK と TOPO のリチウムイオンに対する親和性がナトリウムイオンに対する親和性よりも極めて高いため、リチウムイオンに対する高い選択性を有する吸着特性が発現したものと考えられる。

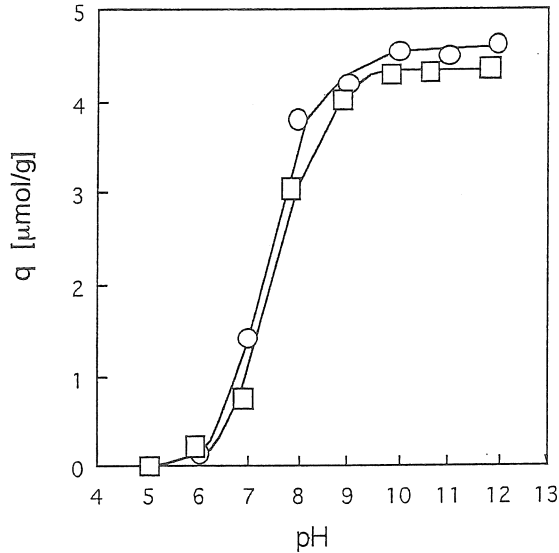


Fig.7 Effect of pH on adsorption of Li(I) ion with the Li(I)-imprinted polymer (○) and non-imprinted polymer (□) prepared with C₁₁pFβDK and TOPO

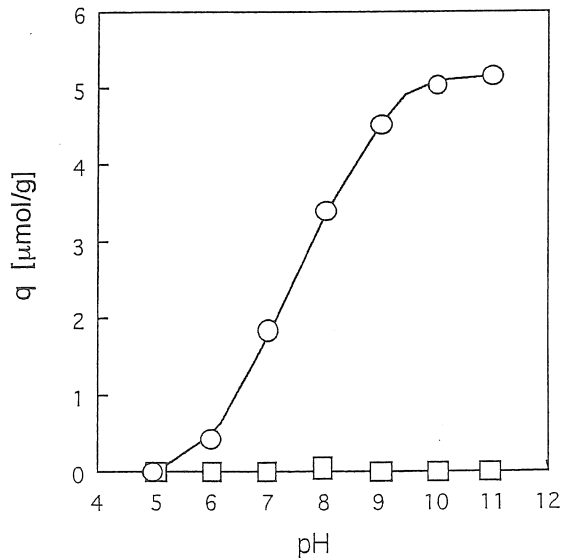


Fig.8 Effect of pH on adsorption of Li(I) (○) and Na(I) (□) ions with the Li(I)-imprinted polymer prepared with C₁₁pFβDK and TOPO

3.3.2 二機能性抽出剤を用いたポリマー吸着剤

Fig.6 に示すように、二機能性抽出剤 Ph β DK-C₁₂-DPhP を機能性分子として合成されたポリマー吸着剤は、高 pH 域でリチウムイオンの吸着が可能であった。今後、二機能性抽出剤の抽出特性の向上によって、ポリマー吸着剤の吸着特性の向上を目指したい。

4. 今後の課題

本研究で調製したポリマー吸着剤は、中性付近、ナトリウムイオン共存下でリチウムイオンに対する高い選択性を有する吸着特性を発現した。しかしながら、マンガ氧化物系吸着剤[1]と比較して、とくにリチウムイオンの吸着量の点で課題を残している。本研究でのポリマー吸着剤の調製条件よりもさらに多くの機能性分子を樹脂中にトラップできれば、吸着量の増加が期待できるであろう。そのためには、ポリマー中での機能性分子の固定化のメカニズムについて、より詳細に解明していく必要がある。

それと並行して、ポリマー中において機能性分子と鑄型ゲストとの間に高い選択性を有し、高い吸着能を長期間維持するために、ポリマー吸着剤の重合条件・方法の改良も行わなければならない。例えば、剛直なポリマーの調製は有望であろう。また、アルキル鎖、ベンゼン環等の最適な置換基を有する機能性分子を開発し、ジビニルベンゼン樹脂と高い親和性をもつ機能性分子をデザインすることも重要であると考えられる。本研究の結果より、フッ素含有 β -ジケトン部を有する二機能性抽出剤にはリチウムイオンに対する高い吸着特性が期待されるため、現在、種々の合成ルートにて合成中である。

今後、さらに優れたリチウムイオンに対する吸着特性を有するポリマー吸着剤を創製し、海水からのリチウムイオンの分離プロセス開発に寄与できるように本研究を展開したい。

5. 文献

- 1) 宮井良孝, 大井健太, 加納博文, 馮旗, 加藤俊作, 四国工業技術研究所 研究報告, No.28 (1996).
- 2) K. Uezu, M. Yoshida, M. Goto, S. Furusaki, *Chemtech*, April, 12 (1999).
- 3) 頭師栄太, 迫口明浩, 中塩文行, 化学工学論文集, 26, 511 (2000).
- 4) F. Nakashio, A. Sakoguchi, E. Zushi, R. Ueoka, K. Yoshizuka, *Solvent Extraction in the 21st Century* (Proc. ISEC'99), 2, 933 (2001).
- 5) 鎌田一郎, 荒木康祐, 後藤雅宏, 迫口明浩, 中塩文行, 古崎新太郎, 日本海水学会誌, 56, 228 (2002).

New Polymeric Adsorbents Prepared by Surface Template Polymerization
for the Highly Selective Adsorption of Li(I) in Sea Water

Akihiro Sakoguchi and Fumiyuki Nakashio

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sojo University

Summary

Our goal in this study is to develop the new polymeric adsorbents for the highly selective adsorption of Li(I) in sea water.

Li(I) selective polymeric adsorbents were prepared by means of a surface template polymerization. Fluorine-containing β -diketone (1,1,1,2,2-pentafluoro-3,5-hexadecanedione, $C_{11}pF\beta DK$) was newly synthesized and used as the functional host with neutral phosphorus compound (trioctylphosphine oxide, TOPO). $C_{11}pF\beta DK$ and TOPO have a high extractability to Li(I), therefore Li(I) forms a complex with the functional hosts at the oil-water interface of W/O emulsions. Li(I) complex is imprinted on the surface of organic resins after the oil phase, in which divinylbenzene was used as the cross-linking agent, in the W/O emulsions is polymerized.

The Li(I)-imprinted polymers prepared with $C_{11}pF\beta DK$ and TOPO exhibited high adsorption ability towards Li(I) over Na(I). On the other hand, the Li(I)-imprinted polymers prepared with $C_{11}pF\beta DK$ or TOPO alone did not adsorb Li(I). Li(I) was synergistically adsorbed with the Li(I)-imprinted polymers prepared with the functional hosts ($C_{11}pF\beta DK$ and TOPO), which Li(I) was synergistically extracted with.

The ability of the Li(I)-imprinted polymers prepared with $C_{11}pF\beta DK$ and TOPO to adsorb Li(I) is significantly higher than that prepared with 1-phenyl-1,3-tetradecanedione ($C_{11}Ph\beta DK$) and TOPO. Fluorine of the functional molecule, $C_{11}pF\beta DK$, is considered to play an important role in Li(I) adsorption.

We also synthesized the new bifunctional extractant, 15-phenyl-13,15-dioxopentadecyl-diphenyl phosphinate ($Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$) and used the extractant as the functional host for preparing the Li(I)-imprinted polymers. $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ and the Li(I)-imprinted polymers prepared with $Ph\beta DK-C_{12}-DPhP$ showed comparatively low ability to extract and adsorb Li(I), respectively. We will synthesize new fluorine-containing bifunctional extractants and prepare the Li(I)-imprinted polymers with the new extractants to achieve high adsorption ability towards Li(I).