

ハロゲン化リチウムの高濃度かつ選択的な溶媒抽出法の開発

近藤 慎一

山形大学理学部

概要 カーボンニュートラルを目指す国際情勢の中で、リチウムイオンバッテリー (LIB) の需要は益々高まっている。一方で、その原材料は国際的に偏在している。LIB の主原料であるリチウムを天然資源や廃棄 LIB から抽出、精製する技術開発は現在も盛んに検討されている。このような背景から、本研究ではリチウム塩、特に塩化リチウムを固液抽出可能な二官能性レセプターの構築とその選択性を評価し、さらに実試料からの抽出について検討した。

我々はこれまでに、塩化物イオンに対して高い選択性を有する 2 つの尿素を分子内に有するアニオンレセプターを構築してきた。これらレセプターはその高い会合能と選択性を実現するために、剛直な骨格を利用したため、有機溶媒に対する溶解度が著しく低かった。工業的な用途などを考えると、レセプターの有機溶媒への溶解度はより高いものが好まれる。そこで、認識部位である尿素を柔軟なエーテルリンカーで連結したレセプター 3 と 4 を設計、合成した。これらレセプターのアニオン認識能は、柔軟さに起因して若干の低下を示した。エーテルリンカーは金属イオンに対する配位部位として利用可能で、二官能性レセプターとして活用できる。実際にレセプター 3 と 4 は塩化リチウムを有機溶媒に可溶化することが可能であることを見出した。そこで最も塩化リチウムを可溶化することができたレセプター 4b を用いて、多種の塩存在下で塩化リチウムの固液抽出の選択性と効率について評価した。

まず、塩化リチウムと、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムのそれぞれの混合物についてイオンクロマトグラフィーと ICP-MS を用いて評価した。その結果、ナトリウム、カリウム、カルシウムに対しては高い選択性と回収効率を有することが明らかとなった。一方で、イオン半径の近い塩化マグネシウムに対する選択性は低く、当量もしくは過剰量の塩化マグネシウム存在下ではある程度競合して抽出されることが明らかとなった。

次にウユニ塩湖の構成塩を人工的に模倣した試料から塩化リチウムの選択的な固液抽出を試みた。塩をそのまま混合させた試料と一度水溶液とした後に乾固させた試料を準備して、固液抽出を行った。前者は競合する塩化リチウムとともに塩化マグネシウムが多く抽出されたが、後者では複塩の形成などのためか、塩化マグネシウムの抽出量が低下し、塩化リチウムが 77.7% と高い選択性で抽出されるという好ましい結果を得た。

さらに苦汁濃縮液を乾固させた実試料についても検討を行った。レセプターが塩化リチウムに対して過剰に存在しているために、他のカチオンも一定程度抽出されたものの、抽出前は 0.08 – 0.35% のモル比であったリチウムが 19.34 – 36.80% と大幅に濃縮された。固液抽出をもう一度繰り返すことによって、さらなる精製が可能であることが期待される。

1. 研究目的

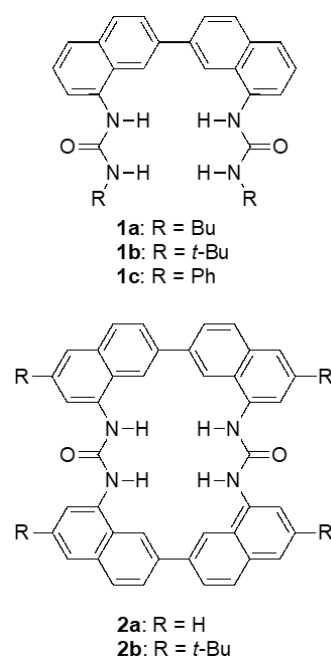
カーボンニュートラルの達成による気候変動抑制は国際的に喫緊の課題であり、日本国においても 2050 年カーボンニュートラルを目指すことを宣言している。目標達成のために、自動車の電動化は世界的な規模で主要な施策となっ

おり、少なくとも今後 10 年でバッテリー製造量は 19 倍に拡大するといわれている。また、再生可能エネルギーの安定化には電力系統用蓄電池が必須であるとも言われている。そのため現在主流となっているリチウムイオンバッテリー (LIB) の製造量の増加と、廃棄 LIB から有効な資源回収が

必要とされている。リチウムはLIB製造に欠かせない元素であるが、高濃度な原材料は南米、オーストラリア、中国などに偏在している。多様な資源からリチウムを抽出、濃縮する技術開発は、資源開発のみならず、安全保障上も重要であることは疑問の余地もない。海水中にも低濃度でリチウムイオンは存在しており、その総量は需要を賄うに十分であるが、濃縮する技術は未だ十分ではない。また、国内に存在する含リチウム資源の有効活用や廃棄 LIB からの回収技術もまた、今後必要とされている。

アニオンレセプターは水素結合ドナー部位や金属イオンなどのルイス酸部位を有し、これら官能基がアニオンと相互作用することによって、アニオンを捕捉する。特に水素結合はアニオンレセプターの認識部位として広く利用されてきた。尿素基は2つの水素結合ドナーであるN-Hを有し、協同的に一つのアニオンに対して2点の水素結合が可能である。例えば、我々が開発した2,2'-ビナフタレンをスペーサーに有する非環状ビス尿素誘導体1は塩化物イオンに対して高い会合能を有している^[1,2]。例えば、レセプター1aはアセトニトリル中で、酢酸イオン、塩化物イオンに対してそれらの会合定数(K_{11})は、それぞれ 6.3×10^5 , $5.4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$ であった。塩化物イオンは一般に塩基性が弱く、水素結合によって捕捉することは、他の塩基性が高いアニオンであるフッ化物イオンや酢酸イオンに比べると困難であるが、レセプター1は2つの尿素基を適切な位置に、剛直なスペーサーを介して配置したことによって、塩化物イオンに対して高い認識能を有していると考えられる。更に公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成を得て、末端を更に2,2'-ビナフチル基で連結することによって環状としたビス尿素誘導体2は、適切な位置に2つの尿素基を配置した上で、全体として非常に剛直な構造を有し、さらに環化によるエントロピーロスの減少、すなわち大環状効果によって塩化物イオンを強力に捕捉可能である(Scheme 1)^[3]。レセプター2bはアセトニトリル中で、塩化物イオンに対して、 $K_{11} = 1.19 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$ であり、対応する非環状のレセプター1aと比べて2桁程度大きく、これまでに知られている塩化物イオンのレセプターの中でもかなり高い会合能を有している。これらレセプターは、その高い会合定数から、微量な塩化物イオンを認識し、種々のスペクトルによってその定量することは可能であるものの、その剛直な骨格から、溶媒、特に有機溶媒に対する溶解度は著しく低い。例えば、1a, 1bはクロ

ロホルムへの飽和溶解度はそれぞれ 0.04 mM, 0.31 mMと著しく低い(Table 1)。レセプター1bは比較的高い溶解度を有しており、塩化物イオン選択性電極に利用可能であったが、抽出剤としての利用は有機溶媒に対するその著しく低い溶解度から困難であった。また、環状ビス尿素2aはさらに溶解度が低く、塩化物イオンを除いたフリーのレセプターはほとんどの有機溶媒に溶解せず、嵩高いtert-ブチル基を導入することで、溶解を達成することができたものの、その溶解度は著しく低かった。



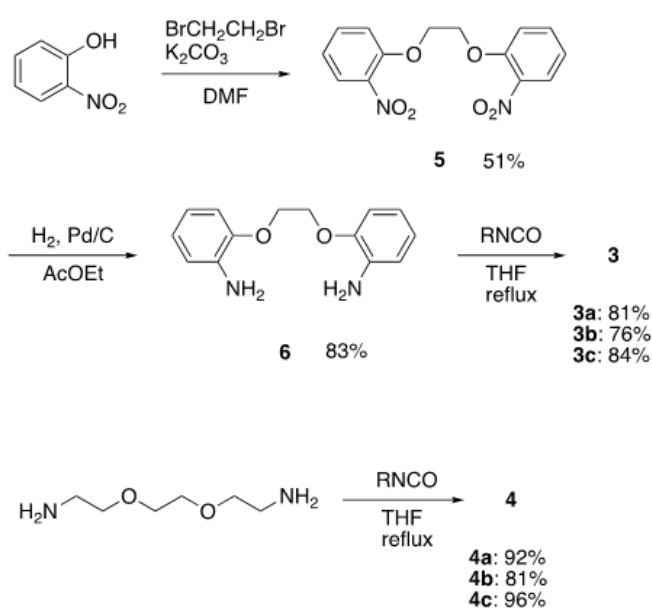
Scheme 1

Table 1 レセプターの溶解度

| Receptors | 飽和濃度/ mM | |
|-----------|-------------------|------|
| | CHCl ₃ | MeCN |
| 1a | 0.04 | 0.01 |
| 1b | 0.31 | 0.08 |
| 1c | 0.04 | 0.04 |
| 3a | 20 | 4.4 |
| 3b | 47.3 | 16 |
| 3c | 0.12 | 0.26 |
| 4a | 73 | 1.4 |
| 4b | >500 | 16 |
| 4c | 11.7 | 4.9 |

アニオンレセプターを工業的に利用する際には、溶解度は重要な要素である。そこで、レセプター1の骨格をもとに、より有機溶媒への溶解性の高いレセプターの設計と合成を行った。デザインしたレセプターは3と4である。レセプター3は2つの尿素を1,2-phenoxyethaneをスペーサーで連結した。また、レセプター4は1,2-ethoxyethaneで連結したものである。何れのレセプターも1と同様に、最短8原子で2つの尿素部位を連結しており、柔軟な官能基であるエーテル酸素を2つ有している。この柔軟な骨格に由来して、有機溶媒に対する溶解度が向上することを期待した。

レセプターはScheme 3に従って合成した。o-ニトロフェノールを出発原料に、炭酸カリウムを塩基としてWilliamsonエーテル合成によって5を得たのち、パラジウム触媒による水素還元によってアミノ基を有する6を得た。これに対応するイソシアン酸エステルを反応させることで、3を高い収率で得た。一方、レセプター4は市販のbis(2-aminoethoxy)ethaneと対応するイソシアン酸エステルとを反応させることで、それぞれ得られた。このようにレセプター4は非常に簡便な合成によって得ることができる点でも工業的に優れたレセプターである。



合成したレセプター3と4の種々の有機溶媒への溶解度について検討した。ここではクロロホルムとアセトニトリルの結果のみをTable 1に示す。レセプター3cを除けば、いずれのレセプターも大幅な溶解度の向上が観測された。一般的な傾向としては対応する4の方が3よりも溶解度が高い。これは、フェニレンよりも柔軟なエチレンをリンカーとして有するためであると考えられる。一方で末端官能基ではtert-Bu (b) > Bu (a) > Ph (c)の順になる。よりかさ高いtert-Bu基は結晶性を低下させることにより、格子エネルギーが低下する結果、種々の溶媒への溶解度が向上するものと考えられる。レセプター4bはクロロホルムに500 mM以上、アセトニトリルに対しても16 mMとビス尿素誘導体として高い溶解度を示した。

次に、アセトニトリル中における、各種アニオン(テトラブチルアンモニウム塩)に対する会合能を検討した。UV吸収を有するレセプター3, 4cはUV-vis滴定によって、UV吸収を持たない4a, 4bは重アセトニトリル中で¹H NMR滴定を行うことで会合定数を決定した。結果をTable 2に示す。やはり一般的な傾向としては、1 > 3 > 4の順に会合定数が低下していく。これは、レセプターの構造的な柔軟性が增加していくため、会合におけるエントロピーの増加が大きくなり、会合能が低下していくと考えられる。しかしながら、末端にフェニル基を有する3c, 4cは、フェニル基上のN-Hの酸性度が高いため、水素結合能が高く、結果として会合定数が対応するアルキル基を有するレセプターよりも大きい結果となった。

Table 2 アニオンに対するレセプターの会合定数

| Receptors | $K_{11} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ | |
|-------------------------|--|-------------------------------|
| | AcO^- | Cl^- |
| 1a ^{a)} | 6.3×10^5 | 5.4×10^5 |
| 1b ^{a)} | 2.0×10^6 | 7.9×10^5 |
| 1c ^{a)} | 5.9×10^6 | 1.2×10^6 |
| 3a ^{a)} | $(2.40 \pm 0.07) \times 10^4$ | $(2.79 \pm 0.10) \times 10^3$ |
| 3b ^{a)} | $(1.40 \pm 0.04) \times 10^4$ | $(2.18 \pm 0.13) \times 10^3$ |
| 3c ^{a)} | $(5.44 \pm 0.14) \times 10^5$ | $(7.05 \pm 0.03) \times 10^4$ |
| 4a ^{b)} | $(6.31 \pm 0.35) \times 10^2$ | $(2.64 \pm 0.07) \times 10^2$ |
| 4b ^{b)} | $(4.10 \pm 0.31) \times 10^2$ | $(1.83 \pm 0.05) \times 10^2$ |
| 4c ^{a)} | $(3.70 \pm 0.04) \times 10^4$ | $(3.44 \pm 0.18) \times 10^4$ |

a) Determined by UV-vis spectral titrations in MeCN at 298 K.

b) Determined by ¹H NMR titrations in MeCN-*d*₃ at 298 K.

ここまでの結果から、レセプター3と4は、有機溶媒への高い溶解性を示し、さらに若干弱いながらも、酢酸アニオンや塩化物アニオンを捕捉可能なレセプターとして機能することを明らかとした。

最近、アニオン認識部位とカチオン認識の両方を分子内に有する二官能性レセプターによるリチウム塩の抽出、特に塩化リチウムの固液抽出がいくつか報告されている。例えば、セスラーらはアニオン認識部位としてカリックスピロールを有しているレセプターについて報告している^[4]。しかしながら、これらレセプターは合成に多段階を必要とし、抽出においても NMR などで確認したに過ぎない。先に示したように、レセプター3、4はリンカーとしてエーテル酸素を有している。ハードなエーテル酸素はハードな金属イオンに対して良い配位子として機能することが知られている。このことはこれらレセプターが尿素部位でアニオンと、エーテル酸素部位で金属イオンと相互作用可能な二官能性レセプターとして機能することを意味している。そこで、種々の塩との相互作用について調査を実施した。興味深いことに、レセプター3と4は塩化リチウム(LiCl)を有機溶媒に可溶化させることを見出した。特に有機溶媒への溶解性が高かった4bはLiClと1:1でアセトニトリルへ混合すると、高濃度の溶液が調製可能であることが明らかとなった。驚くべきことに、4b:LiCl=1:1をアセトニトリルと加熱すると、3Mという高濃度溶液も調製できる。この濃度は4bのアセトニトリルへの溶解度である16mMよりも圧倒的な高濃度である。この状態は準安定状態で、室温で放冷すると徐々に固化する。固体状態のX線回折からはアモルファス状態であることが示唆されている。また、NMRによる固液抽出実験から、尿素NHの大きな低磁場シフトと、エーテル近傍のメチレンの小さな低磁場シフトが観測された。一方で、液液抽出では全く変化がなかったことから、レセプター4bはLiClを固液抽出可能なレセプターであることが明らかとなった。これまでに同様な二官能性レセプターによるLiClの抽出は報告されているものの、これらレセプターは比較的複雑な構造を有しており、合成に多段階を必要とする。一方で、レセプター4bは市販の原料から1段階で合成可能であり、工業的にも利用価値が高い。

このような背景のもと、多種の塩存在下で、レセプター4bによる塩化リチウムの固液抽出の選択性と効率について評価し、さらに苦汁水溶液から塩化リチウムを抽出する可能性

について実験的に明らかとすることが可能であることが期待できる。本研究においては、この発見をもとに、多様な含リチウム資源からハロゲン化リチウムを高濃度かつ高選択的に抽出する条件検討を行うことを目的とした。

2. 結果と考察

2.1 レセプター4bの合成

レセプター4bはScheme 3に示したように、1,2-bis(2-aminoethoxy)ethaneとtert-butyl isocyanateをTHF中で還流することで合成した。放冷後、冷却することにより再結晶することで、簡便に精製することができる。このため、固液抽出剤として利用する際にもグラムスケールで入手することが可能であり、実用性の面からも有用である。

2.2 競合するアルカリならびにアルカリ土類金属塩化物との選択的固液抽出

予備的な検討結果から、固液抽出については以下の方法でおこなった。バイアルにレセプター4bと塩化リチウムがモル比で1:1になるように加え、さらに塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムをそれぞれ、もしくは複数を当量もしくは過剰に加えた。アセトニトリルをレセプターが0.5Mとなるように加え、バイアルを90°Cで1.5時間加熱した。得られた容器を綿栓でろ過し、得られたろ液をクロロホルム-水で抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過して減圧下エバポレートすることで試料を得た。この試料をイオンクロマトグラフィーもしくは誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)によって分析した。イオンクロマトグラフィーは東亜ディーケーケー製PCI-302S陽イオン交換カラムを用いて、分析した。このカラムは1価と2価イオンを別に測定可能である。またICP-MSはPerkin-Elmer社製ERAN DRC IIを用いた。

塩化ナトリウムと塩化リチウム混合物からの固液抽出について、イオンクロマトグラムをFigure 1に示す。また、クロマトグラムから計算されるリチウムイオンの回収量と回収率をTable 3に示す。保持時間2.90, 3.13, 3.80分にそれぞれLi⁺, Na⁺, K⁺のピークが観測される。若干保持時間が異なるが、いずれの試料もLi⁺のみが観測され、Na⁺のピークはベースライン付近であるため、定量的な評価ができなかった。Na⁺のみを添加した場合はほとんどピークが見られない。これらのことは、ナトリウムイオン存在下でもリチウムイオンを選択的に抽出可能なことを意味している。

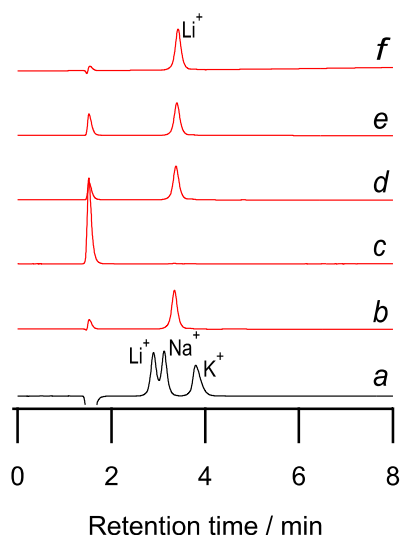


Figure 1. LiCl と NaCl 混合物からのレセプター4b による固液抽出試料のイオンクロマトグラム。標準試料(a), LiCl : NaCl = 1 : 0 (b), 0 : 1 (c), 1 : 1 (d), 1 : 10 (e), 1 : 100 (f)。

Table 3. LiCl + NaCl 試料の固液抽出試料におけるイオンクロマトグラフィーによる分析結果

| LiCl : NaCl | LiCl / mg ^{a)} | Recovery / % |
|-------------|-------------------------|--------------|
| 1 : 0 | 16.9 | 80.7 |
| 0 : 1 | ND | ND |
| 1 : 1 | 14.9 | 71.1 |
| 1 : 10 | 13.8 | 62.5 |
| 1 : 100 | 17.7 | 88.3 |

a) 最大 21 mg.

重要なことに 100 当量の Na⁺が存在しても、やはりリチウムイオンに選択性を示すことである。また、回収率をみると (Table 3), 63-88%と高いリチウム回収率を示している。これは 100 当量と過剰に塩化ナトリウムが存在していても同様であり、レセプター4b の固液抽出による塩化リチウムの高い回収能が明らかとなった。

塩化カリウム存在下における塩化リチウムの固液抽出についても同様に検討を行った。Figure 2 に示すように、KCl のみからの抽出では対応するピークは著しく小さく、KCl の抽出は弱いことがわかる。一方で、1 当量や過剰の 10 当量の塩化カリウム存在下においてもリチウムイオンのピークのみが観測された。また、10 当量の塩化カリウムと 100 当量の塩化ナトリウム存在下においてもリチウムイオンのピークのみが観測されることから、レセプター4b の固液抽出における塩化リチウム選択性の高さが見て取れる。クロマトグラ

ムから計算した回収率 (Table 4) をからも何れの場合でも 75%程度の塩化リチウムが回収されており、効率的な抽出がなされていることが明らかである。

競合するイオンについて、より低濃度での正確な評価を行うために、同様に調製した試料を ICP-MS によって分析した。Table 5 に示すように、100 当量と過剰に塩化ナトリウム存在する条件においても抽出液の Li⁺:Na⁺濃度比は 18.9 と濃縮されることが明らかとなった。また、10 当量の塩化カリウム存在下でも Li⁺:K⁺濃度比は 722 となり、塩化カリウムはほとんど抽出されないことが明らかとなった。

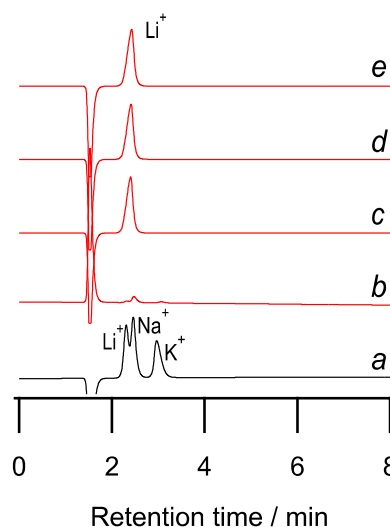


Figure 2. LiCl と KCl 混合物からのレセプター4b による固液抽出試料のイオンクロマトグラム。標準試料(a), LiCl : KCl : NaCl = 0 : 1 : 0 (b), 1 : 1 : 0 (c), 1 : 10 : 0 (d), 1 : 10 : 100 (e)。

Table 4. LiCl + KCl 試料の固液抽出試料におけるイオンクロマトグラフィーによる分析結果

| LiCl : KCl : NaCl | LiCl / mg ^{a)} | Recovery / % |
|-------------------|-------------------------|--------------|
| 0:1:0 | ND | ND |
| 1:1:0 | 15.8 | 75.2 |
| 1:10:0 | 15.7 | 74.6 |
| 1:10:100 | 16.6 | 75.2 |

a) 最大 21 mg.

Table 5. LiCl + NaCl + KCl 試料の固液抽出試料における ICP-MS による分析結果

| LiCl : NaCl : KCl | [Li ⁺] / mM | [Na ⁺] / mM | [K ⁺] / mM | Ratio |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------|
| 1:100:0 | 3.66 | 0.193 | ND | 18.9 |
| 1:0:10 | 3.18 | ND | 0.004 | 722 |

次に 2 価カチオンであるマグネシウムイオンとの選択性について調査した。1 当量, 5 当量の塩化マグネシウム存在下における固液抽出を行った試料のイオンクロマトグラムを **Figure 3** に示す。何れの場合もマグネシウムに相当するピークが観測されたことから, レセプター4b はリチウムイオンだけでなく, マグネシウムイオンも抽出されることが示唆される。

Table 6 にアルカリ土類塩化物を共存させた際の塩化リチウム抽出について, ICP-MS の結果を示す。LiCl : MgCl₂ = 1 : 5 の試料を固液抽出すると, マグネシウムイオンがリチウムイオンの 2.86 倍抽出されることが明らかとなった。このことは, レセプター4b はマグネシウムイオンに対しても選択性を有することを示している。一方で, カルシウムイオンに対しては抽出比が 55.4 と高いリチウムイオン選択性があることは, 好ましい性質である。リチウムイオンとマグネシウムイオンの選択性が類似している点は, イオン半径から説明ができる。Shannon のイオン半径(6 配位)はリチウムイオン, マグネシウムイオンはそれぞれ 90, 86 pm と非常に近い。一方でナトリウムイオン, カリウムイオン, カルシウムイオンはそれぞれ 116, 152, 114 pm とかなり大きく, このイオン半径の類似と電荷の大きさがマグネシウムイオンに対して選択性が低下した原因であると考えられる。

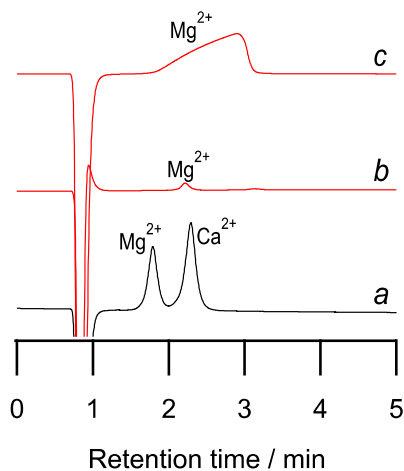


Figure 3. LiCl と MgCl₂ 混合物からのレセプター4b による固液抽出試料のイオンクロマトグラム。標準試料(a), LiCl : MgCl₂ = 1 : 1 (b), 1 : 5 (c)

Table 6. LiCl + MgCl₂ + CaCl₂ 試料の固液抽出試料における ICP-MS による分析結果

| LiCl : MgCl ₂ : CaCl ₂ | [Li ⁺] / mM | [Mg ²⁺] / mM | [Ca ²⁺] / mM | Ratio |
|--|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| 1 : 5 : 0 | 55.7 | 159.2 | ND | 0.350 |
| 1 : 0 : 1 | 11.4 | ND | 0.206 | 55.4 |

2. 3 人工ウユニ塩湖かん水からの選択的固液抽出

近年のリチウム塩の生産源は塩湖のかん水からの生産とリチア雲母など採掘された鉱石からの生産が主である。特に塩湖からの生産が 6 から 7 割と言われている。このような背景から, 模造塩湖かん水からの選択的なリチウム塩の抽出を検討した。実際の塩湖においてはカウンターアニオンとして硫酸アニオンなども一定量含まれているが, ほとんどが塩化物イオンである。そこで, リチウム, ナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウムの塩化物の混合物をウユニ塩湖のかん水で報告されている濃度比で混合した試料を作製し, ここからレセプター4b によって固液抽出を試みた。モル比は **Table 7** に示した通りで, リチウムイオンを 2.1 mol%含む。試料は2 種類の方法で調製した。試料1 はそれぞれの塩化物塩をそのまま固体状態で混合したものであり, 試料2 は一度水溶液とした後, 減圧下エバポレートし, さらに真空ポンプで減圧乾燥したものである。イオンクロマトグラムを **Figure 4, 5** に示す。リチウムとともに, マグネシウムも抽出されていることが明らかとなった。

Table 7. 人工ウユニ塩湖試料の固液抽出試料における ICP-MS による分析結果

| M | Ratio / mol% | | |
|------------------|--------------|----------|----------|
| | Uyuni | sample 1 | sample 2 |
| Li ⁺ | 2.1 | 24.8 | 77.7 |
| Na ⁺ | 78.2 | 0.5 | 9.7 |
| K ⁺ | 6.6 | 0.8 | 1.6 |
| Mg ²⁺ | 11.7 | 73.8 | 9.3 |
| Ca st | 1.4 | 0.1 | 1.7 |

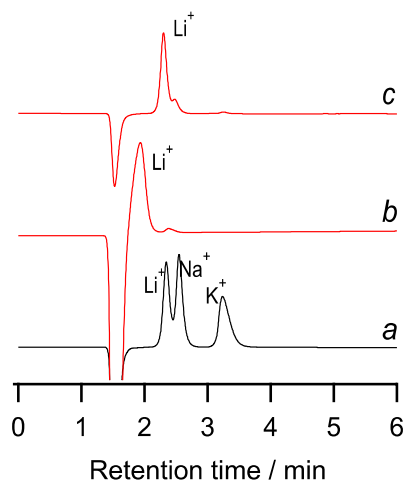


Figure 4. 人工ユニ塩湖試料からのレセプター4b による固液抽出試料のイオンクロマトグラム。標準試料(a), 試料 1 (b), 試料 2 (c)

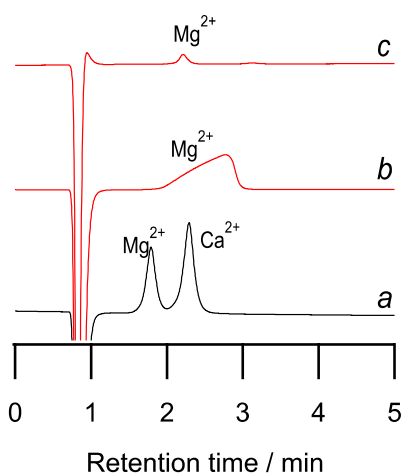


Figure 5. 人工ユニ塩湖試料からのレセプター4b による固液抽出試料のイオンクロマトグラム。標準試料(a), 試料 1 (b), 試料 2 (c)

抽出物の濃度は ICP-MS で測定をし、結果を Table 7 にまとめた。何れの試料もリチウム塩の大幅な濃縮が確認されたが、試料の状態に依存してその結果は大きく異なっていた。試料 1 ではリチウム塩は 10 倍程度濃縮されたものの、マグネシウムイオンが 73.8%と大きな割合を占めた。先の検討からユニ塩湖にはリチウムの約 5 倍のマグネシウムイオンが含まれていることから、より抽出されやすいマグネシウムが得られたものと考えられる。興味深いことに試料 2 の場合にはリチウムの割合は 77.7%と 37 倍濃縮された。マグネシウムイオンも 9.3%含むものの、試料 1 と

比べると、その割合は大幅に低下した。これは、一度溶解して、エバポレートしたことによって、複数の塩が複塩のような状態となり、この塩からの固液抽出、特にマグネシウムイオンの固液抽出効率が大きく低下したためと推察している。実際の塩湖の試料は試料 2 に近い状態であると考えられることから、本手法は実際の固液抽出によるリチウムイオンの濃縮に有用な手法であることが示唆される。

2. 4 苦汁濃縮液からの選択的固液抽出

海水にはリチウムイオンが 0.2 ppm 程度含まれる。海水の量は膨大であるため、これほど薄いリチウムイオンでも全体量では需要を賄う量があるものの、工業的に見合うコストで濃縮を行い、精製することは難しい。実際に世界中で海水からのリチウムの濃縮に挑戦しているが、いまだ実用的な方法は見出されていない。

苦汁は海水から塩化ナトリウムなどを一定程度除去した溶液で、塩化マグネシウムなどが主成分であるが、当然リチウム塩も一定程度濃縮されていると考えられる。そこで、実試料として、苦汁からリチウム塩の抽出を試みた。

苦汁液はダイヤソルト株式会社、鳴門塩業株式会社、株式会社ナйкаイ塩業の 3 社様よりご提供いただいた。苦汁液原液中のリチウムイオン濃度は分析報告書から低く、他のカチオンが多量に存在していることがわかったので、原液をロータリーエバポレーターで濃縮し、生じた塩をろ過した。この操作を 2 回繰り返した後、得られたろ液を更にエバポレートした後、真空乾燥することによって固体を得た。この試料の ICP-MS によるカチオンのモル比を Table 8 に示す。いずれの試料も多量のマグネシウムとカルシウムを含み、リチウムカチオンは 0.08–0.35 mol%とかなり少ない。ここにレセプター4b のアセトニトリル溶液を添加して、固液抽出を試みたが、この時点では分析値がなかったため、結果としてリチウムイオンに対しては過剰量の 4b を添加して固液抽出を行った。

抽出後のイオンクロマトグラムを Figure 6, 7 に示す。何れの試料もリチウムイオンとともに、ナトリウムイオンも観測された。また、マグネシウムとカルシウムイオンも観測された。ICP-MS による固液抽出後の試料のモル比を Table 9 に示す。

Table 8. 固液抽出前の各苦汁濃縮液の ICP-MS による分析結果

| M | Ratio / mol% | | |
|------------------|--------------|-------|-------|
| | ダイヤソルト | 鳴門 | ナイカイ |
| Li ⁺ | 0.08 | 0.35 | 0.19 |
| Na ⁺ | 4.65 | 0.66 | 7.37 |
| K ⁺ | 0.86 | 0.36 | 3.85 |
| Mg ²⁺ | 65.93 | 60.83 | 61.84 |
| Ca ²⁺ | 28.48 | 37.81 | 26.74 |

Table 9. 固液抽出前の各試料の ICP-MS による分析結果

| M | Ratio / mol% | | |
|------------------|--------------|-------|-------|
| | ダイヤソルト | 鳴門 | ナイカイ |
| Li ⁺ | 21.47 | 19.34 | 36.80 |
| Na ⁺ | 42.40 | 17.97 | 37.41 |
| K ⁺ | 4.01 | 1.90 | 3.65 |
| Mg ²⁺ | 28.60 | 14.31 | 9.58 |
| Ca ²⁺ | 3.52 | 46.49 | 12.56 |

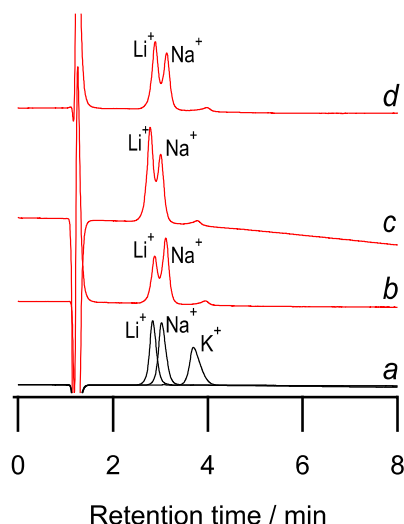


Figure 6. 苦汁濃縮液からのレセプター4bによる固液抽出試料の1価イオンのイオンクロマトグラム。

標準試料(a), ダイヤソルト(b), 鳴門塩業(c), ナイカイ塩業(d)

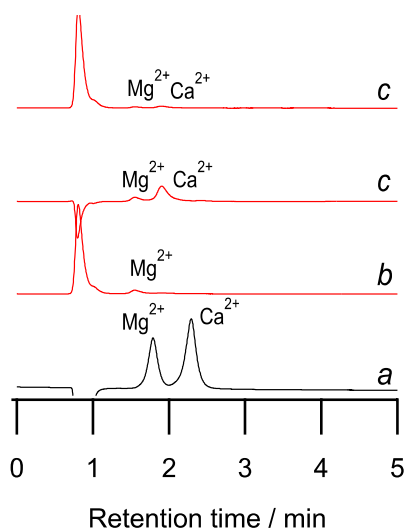


Figure 7. 苦汁濃縮液からのレセプター4bによる固液抽出試料の2価イオンのイオンクロマトグラム。

標準試料(a), ダイヤソルト(b), 鳴門塩業(c), ナイカイ塩業(d)

リチウムは19.34-36.80%と大幅に濃縮されているが、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムイオンもまた、一定量抽出された。これは、過剰量のレセプター4bを使用したためと考えている。得られた試料にもう一度固液抽出を繰り返すことによって、より高純度な塩化リチウムの抽出が可能であると考えられ、現在検討を行っている。

3. 考察

本研究で、我々は有機溶媒に高い溶解性を有する柔軟なスパーサーを有する、レセプター4bのエーテル酸素を配位部位とした二官能性レセプターとして捉えることにより、このレセプターが塩化リチウムを高濃度に可溶化させるを見出した。さらに他の固液抽出での競合実験から、他のナトリウム、カリウム、カルシウム塩に対しては高い選択性で抽出可能であることを明らかとした。一方で、マグネシウムに対する選択性は低く、条件によってはマグネシウムもまた抽出してしまうことがわかった。人工ウユニ塩湖塩混合物や苦汁濃縮液からの抽出では、実試料からリチウム塩の濃縮が可能であることを実証した。これらの成果は、現在需要が増大しているリチウム塩の簡便な精製手法として利用可能であると考えられる。

4. 今後の課題

本研究では、塩湖や苦汁中に多量に含まれるナトリウム、カリウム、カルシウム塩に対する選択性は満足できるものであったが、マグネシウム塩に対しての選択性は改善の余地がある。今後はマグネシウムに対しても高い選択性を有するレセプターの設計と合成、さらに固液抽出能の検討を行っていく予定である。さらに抽出条件の最適化についても検討を行う必要がある。

5. 謝辞

本研究は、三室翼修士(山形大学理学部)の協力のもとに行われた。本研究は公益財団法人ソルト・サイエンス

研究財団の援助によって実施した成果である。謹んで感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] S. Kondo, M. Nagamine, S. Karasawa, M. Ishihara, M. Unno, Y. Yano, *Tetrahedron* 2011, 67, 943-950.
- [2] S. Kondo, H. Sonoda, T. Katsu, M. Unno, *Sens. Actuators B* 2011, 160, 684-690.
- [3] A. Satake, Y. Ishizawa, H. Katagiri, S.-i. Kondo, *J. Org. Chem.* 2016, 81, 9848-9857.
- [4] Q. He, N. J. Williams, J. H. Oh, V. M. Lynch, S. K. Kim, B. A. Moyer, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 11924-11928.

Development of Concentrated and Selective Solvent Extraction of Lithium Halide

Shin-ichi Kondo

Faculty of Science, Yamagata University

Summary

Toward carbon neutrality, the demand for lithium-ion batteries has been glowing. The methods for extraction and purification of lithium salts from natural sources have been widely developed. In this study, the solid-liquid extraction of lithium salt, especially lithium chloride, by a ditopic receptor has been studied.

We have studied anion receptors bearing two urea units as recognition sites with high selectivity and binding ability for chloride anion. These receptors are significantly rigid to achieve such selectivity and binding ability, therefore the solubility of the receptors is quite low to be used for industrial applications. To improve the solubility in organic solvents, we prepared and evaluated receptors 3 and 4 bearing two urea functionalities connected with a flexible ether linker. The anion recognition abilities of 3 and 4 were slightly lower. The ether linker should be utilized as coordination sites for metal cations, indeed we found that receptors 3 and 4 can solubilize lithium chloride in organic solvents such as acetonitrile.

We evaluate the selectivity and efficiency of the solid-liquid extraction of lithium chloride by receptor 4b from the salt mixture by ion chromatography and ICP-MS. The high selectivity of lithium chloride over sodium, potassium, and calcium chloride and the low selectivity over magnesium chloride were found. Next, the selective solid-liquid extraction of lithium chloride from an artificial salt mixture in the Uyuni salt lake was carried out with receptor 4b. The ratio of lithium chloride was found to be 77.7 mol% by the extraction. Finally, solid-liquid extraction of lithium chloride from concentrated bittern was also examined. The ratios were significantly improved from 0.08–0.35 mol% to 19.34–36.80 mol% by the single extraction. Further purification should be achieved by repeated extraction.