

9314 選択的リチウム吸着剤の示すリチウム同位体分離特性

助成研究者:大井 隆夫(上智大学 理工学部)

1. 緒言

リチウムは、元素としての需要ばかりでなく、単離された同位体の需要が今後増大するものと予想される。リチウム鉱物資源を持たないわが国では、海水中のリチウムを資源として活用すべく、リチウムのみを選択的に高濃縮度で吸着する吸着剤(選択的リチウム吸着剤)の研究開発が行われている。もしそのような吸着剤が同時に高いリチウム同位体選択性を示せば、究極的には海水からのリチウムの回収と同時に、単一のリチウム同位体を得ることが可能となり、将来の需要増大に対応できる。本研究は、高効率のリチウム同位体分離プロセスの開発を最終目標とし、2種のマンガン氧化物系吸着剤($MnO_2(Li)$ および $HMnO(2Mg)$)と略記。それぞれ $LiMn_2O_4$ および Mg_2MnO_4 よりLiあるいはMgを抽出することにより調製される)につき、それらのリチウム同位体分離効果を測定することを目的とした。

2. 実験

文献記載の方法に準じて、前駆物質である $LiMn_2O_4$ および Mg_2MnO_4 を合成し、それらを主として $(NH_4)_2S_2O_8$ で処理することにより $MnO_2(Li)$ および $HMnO(2Mg)$ を調製した。調製した $MnO_2(Li)$ および $HMnO(2Mg)$ のイオン選択性を、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを $1.0 \times 10^{-3} M$ を含む溶液に浸すことにより調べた。また、0.1Mリチウム溶液に吸着剤を浸すことにより、Li吸着量を測定した。さらに同様な実験において、溶液相と吸着相中のリチウム同位体対比を測定することにより吸着剤の示すリチウム同位体効果を測定した。また、 $MnO_2(Li)$ および $HMnO(2Mg)$ を充填剤とするリチウムのカラムクロマトグラフィーを行い、Li同位体の分別状況を観測した。

3. 結果と考察

本研究で合成した2種の吸着剤は、選択的リチウム吸着性およびリチウム吸着量に関し、文献に与えられているものと同程度の性能を示した。

同位体効果に関しては、両吸着剤とも軽い同位体である 6Li を選択的に取り込み易いことが明らかとなった。分離係数($=[\text{溶液中の}{}^7Li/{}^6Li\text{同位体対比}]/[\text{吸着剤中の}{}^7Li/{}^6Li]$)として、両吸着剤とも25°Cにおいて最大1.014程度の値を示した。これは市販の有機イオン交換体の示すリチウム同位体効果より一桁大きな効果に対応し、選択的リチウム吸着剤が、潜在的には優れたリチウム同位体分離剤となり得ることが示唆された。クロマトグラフィー実験では、一段当たりの分離効果が重畳されていることが確認された。

今後、リチウム同位体効果の発現機構の解明、分離プロセス開発のための吸着剤の造粒化等さらに研究を続ける必要がある。

9314 選択的リチウム吸着剤の示すリチウム同位体分離特性

助成研究者：大井 隆夫(上智大学 理工学部)

1. 序論

リチウムはセラミックス、グリース、空調用冷媒、医薬品、電池等の原料として使用されており、将来は、アルミニウム合金材料等に用いられる重要な元素として注目されている。これらはいずれも、原子量6と7のリチウム同位体の混合物が原料として用いられているが、それぞれ単一の原子量のものに分離されたリチウムは原子力の分野において有用である。例えば ${}^6\text{Li}$ は核融合炉燃料の原料として、 ${}^7\text{Li}$ は核分裂発電炉における冷却水のpH調節剤として注目されている。このため、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ との混合物から各々の同位体の相互分離技術の確立が強く要望されている。

従来、リチウム同位体の分離方法としては、アマルガム法¹⁾、溶融塩法²⁾、蒸留法³⁾、吸脱着法⁴⁾等が知られている。アマルガム法は、リチウムを水銀アマルガムとすることにより同位体を分離する方法であるが、水銀を用いることから、環境衛生上大きな問題があることが指摘されている。溶融塩法は、リチウム化合物を加熱して溶融状態にし、電気泳動により分離する方法であるが、加熱に高いエネルギーを要し、また、装置が複雑になるという欠点がある。蒸留法はリチウム金属や化合物を蒸発させ同位体を分離する方法であるが、高価な原材料を必要とすることや、高温を要することから、やはり分離コストが高くなるという欠点がある。

これらの方法に対し、吸脱着法はイオン交換反応など溶液と固相との間での吸脱着反応を利用して同位体を分離する方法であり、常温で操作することができ、装置が簡単であるため、分離方法として適当である。しかし、実用的なリチウム同位体分離を行うためには、分離性能の高い吸着剤を使用しなければならない。リチウム同位体の分離剤としては、従来有機の強酸性イオン交換樹脂が主として研究されているが、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ とに関する同位体分離係数が1.002程度と低く、同法の最大の欠点となっている。また、クリプタン樹脂を用いる分離法⁵⁾も報告されているが、樹脂の製造コストが高く、分離効率も悪い。

一方、リチウム資源についてみると、わが国はリチウム鉱石資源がないため、現在リチウムの供給は全て輸入に頼っている。将来にわたるリチウムの安定供給の観点から、低濃度ではあるがリチウムがほぼ無尽蔵に含まれている海水からリチウムを抽出回収し利用し

ようとする研究が行われている。しかし海水中のリチウム濃度は極めて低い（～180ppb）ため、これを効率よく採取するためには、リチウムのみを選択的にかつ高濃縮度で吸着することのできる高性能な吸着剤が必要であり、その開発研究が、四国工業技術研究所⁶⁾、東京工業大学⁷⁾、大分大学⁸⁾等で行われており、ソルト・サイエンス研究財団の助成を受けた研究⁹⁾も報告されている。

前述のリチウムおよびリチウム同位体の将来の需要増加を考えると、このような選択的リチウム吸着剤は同時に高い同位体分離能を持つことが望ましい。すなわち、高い選択的リチウム吸着能と優れたリチウム同位体分離能とを併せ持つ吸着剤が開発されれば、リチウム同位体分離のための吸脱着法の最大の欠点が克服され、究極的には、海水からのリチウム採取と同時に、単一のリチウム同位体を得ることが可能となる。

本研究は、高い選択的リチウム吸着特性と優れたリチウム同位体分離能とを併せ持つ吸着剤の開発、並びにそのような吸着剤を用いた実際のリチウム同位体分離プロセスの開発を最終目標としているが、本報告書では、二種のマンガン酸化物系の選択的リチウム吸着剤の示すリチウム同位体効果について記述する。

本報告書で取り上げる吸着剤は $MnO_2(Li)$ および $HMnO(2Mg)$ と略記され、いずれもマンガン酸化物系の吸着剤である。特に $MnO_2(Li)$ は、選択的リチウム吸着剤としては最も研究が進んでいると言える。それぞれ前駆物質である $LiMn_2O_4$ および Mg_2MnO_4 よりLiあるいはMgを酸処理により抽出することにより調製される。その際、前駆物質のもっている結晶構造を変えずに抽出することが重要であると考えられている。リチウムは酸処理前にLiあるいはMgが占めていたサイトに吸着するものと考えられている。なお、これらの吸着剤はいずれも四国工業技術研究所を中心として開発が進められているものである。

2. 実験

2.1 吸着剤の調製

2.1.1 $MnO_2(Li)$ の調製

文献¹⁰⁾に示された方法にほぼ従い、 Li_2CO_3 と $MnCO_3 \cdot 0.5H_2O$ とをよく混合した後（モル比1:4）、混合物を電気炉中850°Cで加熱処理して $LiMn_2O_4$ を得た。これより様々な条件下でLiを抽出し、特性の異なる吸着剤を調製した。Li抽出剤としては主にペルオキソ二硫酸アンモニウム（ $(NH_4)_2S_2O_8$ ）を用い、その最適使用条件（すなわちMnの溶解率をできるだけ低く抑えつつ、高いLi抽出率が達成できる条件）を検討した。なお、 $LiMn_2O_4$ および $MnO_2(Li)$ の同定は粉末X線回折により行った。

2.1.2 $HMnO(2Mg)$ の調製

文献¹¹⁾に示された方法を参考にして、 $MnOOH$ と $Mg(OH)_2$ とをモル比1:2でよく混合したものを電気炉中900°Cで4時間加熱処理して前駆物質 Mg_2MnO_4 を合成した。この前駆物質より

(NH₄)₂S₂O₈あるいはHClを用いてMgを抽出し、HMnO(2Mg)を調製した。(NH₄)₂S₂O₈に関しては、その最適使用条件を検討した。なお、Mg₂MnO₄およびHMnO(2Mg)の同定は粉末X線回折により行った。

2.2 分配係数(K_d)の測定

7種のアルカリ金属イオン(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺)とアルカリ土類金属イオン(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺)とを、いずれも1.0×10⁻³M含むpH=9.18の緩衝溶液25cm³に吸着剤0.1gを入れ、25°Cの恒温槽中で5~7日間時々かくはんしながらバッチ法により吸着剤に金属イオンを平衡吸着させた。平衡到達後、溶液相と吸着相とをろ過により分離し、各相中の金属イオン量を求めた。吸着相中の金属イオン量は、吸着剤を塩酸と過酸化水素水の混合溶液により溶解後、その溶液中の金属イオン濃度を定量することにより、あるいは平衡吸着前後の溶液相中の濃度変化を測定することにより間接的に、求めた。二相中に含まれていた金属イオン量より、各イオンについて、

$$K_d = \{ \text{吸着相中のイオン量(mg/g)} \} / \{ \text{溶液相中のイオン量(mg/cm}^3\text{)} \}$$

で定義される分配係数(K_d ; cm³/g)を計算し、合成した吸着剤のイオン選択性を調べた。

2.3 リチウム吸着量の測定

リチウムイオン濃度が0.1Mである溶液25cm³に吸着剤0.1gを入れ、恒温槽中一定温度で、バッチ法により吸着剤にリチウムイオンを平衡吸着させた。平衡到達後、溶液相と吸着相とをろ別し、リチウム吸着量を、吸着剤を塩酸と過酸化水素水の混合溶液により溶解後、その溶液中のリチウムイオン濃度を定量することにより求めた。

2.4 リチウム同位体に関する一段の分離係数(β)の測定

2.3と同様にして、吸着剤にリチウムイオンを平衡吸着させ、二相を分離後、各相よりリチウムをイオン交換により単離した。単離したリチウムイオンよりヨウ化リチウムを調製し、それを同位体比測定用試料とした。試料の⁷Li/⁶Li同位体比は、質量分析計を用いて、表面電離法により測定した。リチウム同位体比は⁷Li⁺と⁶Li⁺とのピーク高さの比として求めた。各相のリチウム同位体比より

$$\beta = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{aq}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{ads}}$$

で定義されるリチウム同位体に関する一段の分離係数(以後、単に分離係数と呼ぶ)を算出した。 $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{aq}}$ 、 $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{ads}}$ はそれぞれ溶液相および吸着相中のリチウム同位体比である。定義より、 $\beta > 1$ は軽い同位体⁶Liが選択的に吸着相に取り込まれることを意味し、 $\beta = 1$ は吸着剤がリチウム同位体選択性を示さないこと、すなわちリチウム同位体効果が存在しないことを意味する。

2.5 カラムクロマトグラフィー実験

本研究で調製した $MnO_2(Li)$ を充填剤に、0.1M水酸化リチウム水溶液をリチウム供給液に用いるカラムクロマトグラフィーを逆ブレイクスルー操作で、また $HMnO(2Mg)$ を充填剤に、0.1M水酸化リチウム水溶液をリチウム供給液に用いるカラムクロマトグラフィーをブレイクスルー操作で行った。それぞれの実験につき、リチウムのクロマトグラムを求め、かつ溶出液のいくつかのフラクションについてはリチウム同位体を測定し、リチウム同位体の分別状況を観測した。実験条件をTable 1にまとめる。

Table 1 カラムクロマトグラフィーの実験条件

実験番号	C-1	C-2
操作	逆ブレイクスルー	ブレイクスルー
充填剤	$MnO_2(Li)$	$HMnO(2Mg)$
充填剤床	16.8cm x 8mmφ	20.2cm x 8mmφ
Li供給液	0.1M LiOH	0.1M LiOH
溶離液	0.1M HCl	---
温度	25°C	25°C
流速	3cm ³ /h	8cm ³ /h

3. 結果と考察

3.1 吸着剤の調製条件

3.1.1 $MnO_2(Li)$

前駆物質の合成には、加熱温度850°Cで4時間の加熱が必要であった。 $(NH_4)_2S_2O_8$ による $MnO_2(Li)$ の最適調製条件は以下のようにまとめることができる：

$(NH_4)_2S_2O_8$ 濃度、0.5M（ただし $(NH_4)_2S_2O_8$ は使用直前に調製することが重要）；固液比、10gdm⁻³；Li抽出回数、2回；抽出温度、90°C；抽出時間、30分程度

以上の条件でMnの溶解率を1%以内に抑えながら、Liの抽出率をほぼ90%以上とすることができた。ただし、3.2以下の実験に供するため、Mnの溶解率の高い吸着剤やLi抽出率の低い吸着剤も調製した。

3.1.2 $HMnO(2Mg)$

$(NH_4)_2S_2O_8$ を用いた Mg_2MnO_4 からのMg抽出の最適条件は以下の通りであった。

$(NH_4)_2S_2O_8$ 濃度、0.5M（ただし使用直前に調製することが重要）；固液比、10gdm⁻³；抽出温度、90°C；抽出時間、3時間

以上の条件でMnの溶解率を1%以内に抑えながら、Mgの抽出率を95%以上とすることができた。ただし、3.2以下の実験に供するため、Mgの抽出率の低い吸着剤も調製した。

3.2 イオン選択性

3.2.1 $MnO_2(Li)$

調製条件の異なる2種の $MnO_2(Li)$ について、25°Cにおける分配係数の測定結果をFig. 1に示す。Li⁺以外のイオンに関しては、ばらつきがあり、若干の違いが認められるものの、

いずれも文献^{1,2)}で報告されているのと同程度の高いリチウム選択性を示し、この点に関しては、調製条件の違いの大きな影響はみられなかった。X線の回折パターンよりMnO₂(Li)であることが確認され、かつLi抽出率が90%前後以上である限り、高いリチウム選択性を示すと言える。

3.2.2 HMnO(2Mg)

Mg抽出率を変えて調製したHMnO(2Mg)の25°Cにおけるイオン選択性をFig. 2に示す。この図から分かるように、HMnO(2Mg)のリチウム選択性はMg抽出率が50%を越えた辺りから急激に発現し、Mg抽出率の高い領域では、本研究で調製したMnO₂(Li)よりかなり大きなK_d値を示した。

3.3 リチウム吸着量

3.3.1 MnO₂(Li)

0.1M水酸化リチウム水溶液を用いた場合のLi吸着量は25°Cにおいて4.61~5.47 meq/gと、市販の陽イオン交

換樹脂と比較して、かなり大きな値であった。また、同一の調製条件で調製された吸着剤を用いた実験では、吸着量は温度に対して僅かに正の依存性を示した。これは、市販の有機イオン交換体が示す傾向とは逆である。

3.3.2 HMnO(2Mg)

0.1M水酸化リチウム水溶液を用いた場合の25°CにおけるLi吸着量をMgの抽出率に対して

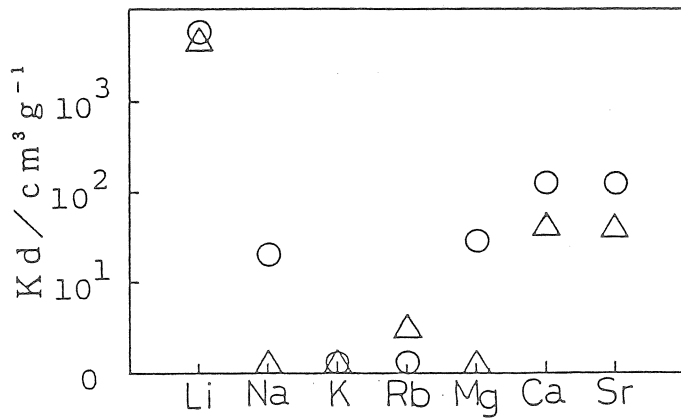


Fig. 1 25°CにおけるMnO₂(Li)のイオン選択性

○(Li抽出率=93%)の調製条件:

Li抽出剤=0.5M (NH₄)₂S₂O₈; 抽出温度=90°C; 抽出回数=2

△(Li抽出率=85%)の調製条件:

Li抽出剤=0.5M HCl; 抽出温度=90°C; 抽出回数=2

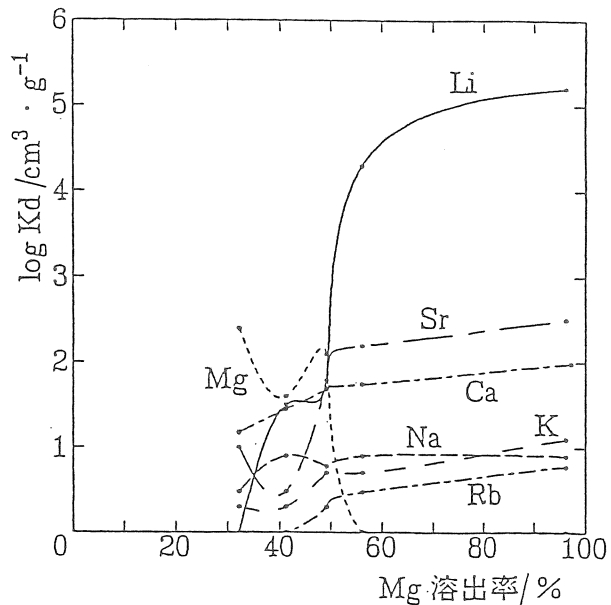


Fig. 2 25°CにおけるHMnO(2Mg)のイオン選択性

プロットし、Fig. 3に示す。イオン選択性の場合と同様にMgの抽出率が50%を越えた辺りからLi吸着量が急激に増加していることが分かる。これらの事実は、Mg溶出率50%を境にLi吸着サイトの環境が大きく変化していることを示唆している。なお、同様な急激な変化が、Li同位体効果にも現れている(3.4.2参照)。Li吸着量自身についてみると、Mgの抽出率が95%前後の場合でも1.69~2.26meq/gとMnO₂(Li)の場合より小さなものであった。

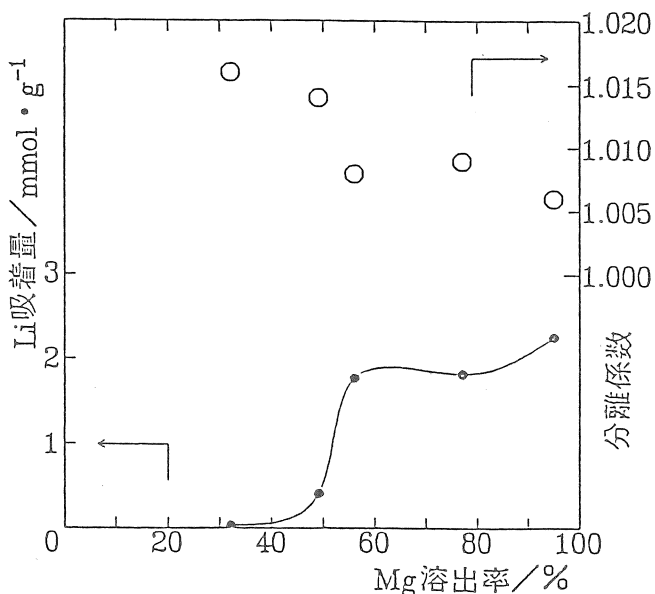


Fig. 3 25°CにおけるHMnO(2Mg)へのLiの吸着量とHMnO(2Mg)の示す分離係数

3.4 リチウム同位体に関する一段の分離係数

3.4.1 MnO₂(Li)

Fig. 4に、25°Cにおいて0.1M水酸化リチウム水溶液を用いた場合に得られたS値を吸着剤調製時のMn溶解率に対してプロットした。この図から分かるように、SはMn溶解率に対して僅かに負の依存性を示し、溶解率が小さいほど大きなS値が得られる傾向がある。このことは、大きなLi同位体効果を発現させるためには、吸着剤調製時におけるMn溶解率をできるだけ小さく抑えることが重要であることを示唆している。Li抽出剤としてHClやHNO₃を用いるとMn溶

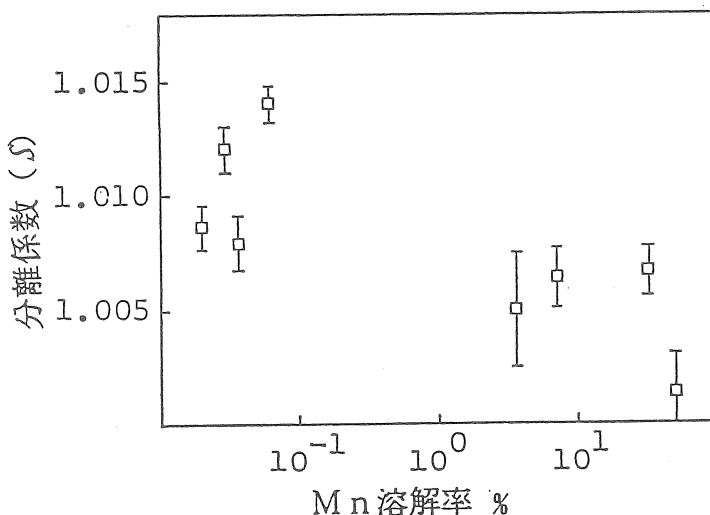


Fig. 4 25°CにおいてMnO₂(Li)が示す分離係数のMn溶解率依存性

解率を数%以内に抑えることはできなかった。この点において、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ がHClや HNO_3 より優れたLi抽出剤であるとする事ができる。なお、 S の最大値は1.014であった。

Fig. 5には、調製条件の異なる2種の $\text{MnO}_2(\text{Li})$ について得られた S 値を温度に対してプロットしたが、温度上昇と共に S 値は小さくなる傾向がみられた。これは、通常の同位体効果の示す温度依存性である¹³⁾。なお、これらの実験ではリチウム溶液として、0.1M水酸化リチウム水溶液を用いている。

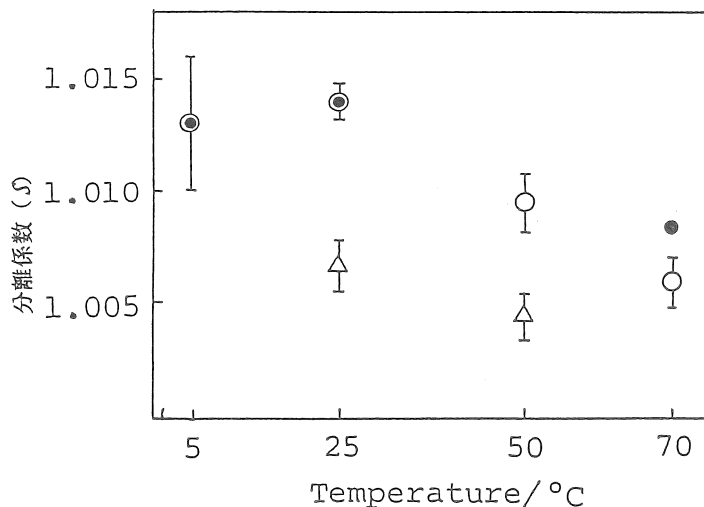


Fig. 5 分離係数の温度依存性

- : 吸着剤= $\text{MnO}_2(\text{Li})$ (Li抽出率=90%)
Li抽出剤=0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- △: 吸着剤= $\text{MnO}_2(\text{Li})$ (Li抽出率=90%)
Li抽出剤=0.25M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- : 吸着剤= $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ (Mg抽出率=96%)
Li溶液= 0.1M LiOH水溶液

3.4.2 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$

0.1M水酸化リチウム水溶液を用いた場合に得られた、 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ の示す S 値の温度依存性をFig. 5に示したが、 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ の

場合と同様に通常の負の依存性であった。また、 S 値自身も $\text{MnO}_2(\text{Li})$ の場合とほぼ同程度であった(○と●との比較)。

Fig. 3には、 S 値を吸着剤調製時のMg抽出率に対してプロットしたが、リチウム選択性、リチウム吸着量の場合と同様に、Mg抽出率50%を境として S 値が大きく変化しているのが分かる。すなわち、Mg抽出率が低いときは S 値が大きく、50%を越えると小さくなっており、先に述べたようMg抽出率50%を境としてLi吸着サイトの環境が大きく変化していることが示唆される。なお、リチウム溶液としては、0.1M水酸化リチウム水溶液を用いている。

3.5 カラムクロマトグラフィー

$\text{MnO}_2(\text{Li})$ を充填剤とする逆ブレイクスルー操作によるカラムクロマトグラフィーの際に得られたLiの溶離曲線、溶出液のpH変化並びにリチウム同位体比変化をFig. 6に示した。溶離曲線は3段になっており、リチウムの吸着サイトが3種類あることを示唆している。リチウム同位体比をみると、後端に近づくほど $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比の値が小さくなっている。これは ^6Li の方が吸着剤に取り込まれ易いこと、従ってクロマトグラフィーを行うと ^6Li がLi吸着帯の後端部分に濃集してくること、を示しており、先に示したバッチ法による実験結果と

一致している。 ^6Li の濃縮の最も大きかった溶出液のフラクションでは、リチウム供給液に比べ同位体比が $12.399/11.787=1.052$ 分の一となっており、明らかに一段の同位体分離効果がクロマトグラフィーにより重畳されていることが分かる。

$\text{HMnO}(2\text{Mg})$ を充填剤とするブレイクスルー

操作によるカラムクロマトグラフィーにより得られた溶離曲線と溶出液中のリチウム同位体比をFig. 7に示した。Li吸着帯先端での溶離曲線は置換型になっており、ほぼ理想的な H^+/Li^+ のイオン交換が行われたことが分かる。Li同位体の濃縮傾向はFig. 6の $\text{MnO}_2(\text{Li})$ の場合と逆で、溶出液中の $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比がLi供給溶液中それより大きくなっているが、これもやはり ^6Li の方が吸着剤に取り込まれ易いことを示しており、 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ を用いたクロマトグラフィーの結果やバッチ法による実験の結果と一致している。また、クロマトグラフィーにより一段のLi同位体分離効果が重畳されていることも観測される。

3.6 他のLi同位体分離系との比較

$\text{MnO}_2(\text{Li})$ 、 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ ともに、 25°C における S の最大値はほぼ1.014であった。また同位体の濃縮方向は、両方の吸着剤の場合とも、軽い同位体である ^6Li が選

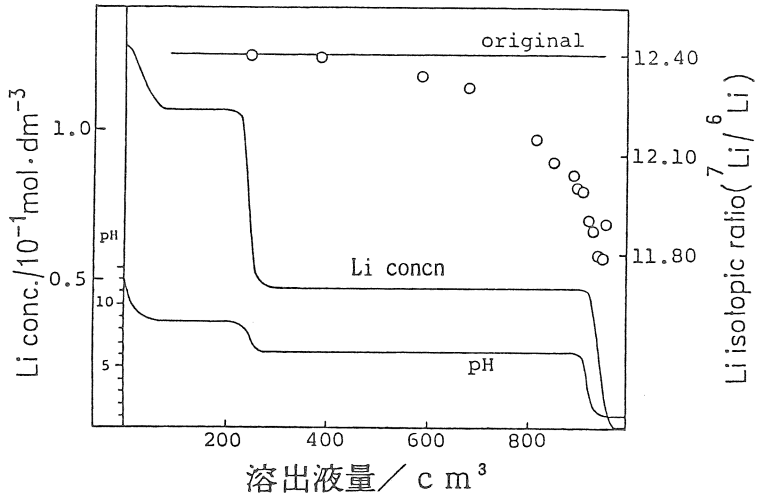


Fig. 6 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ を充填剤とする逆ブレイクスルークロマトグラフィー

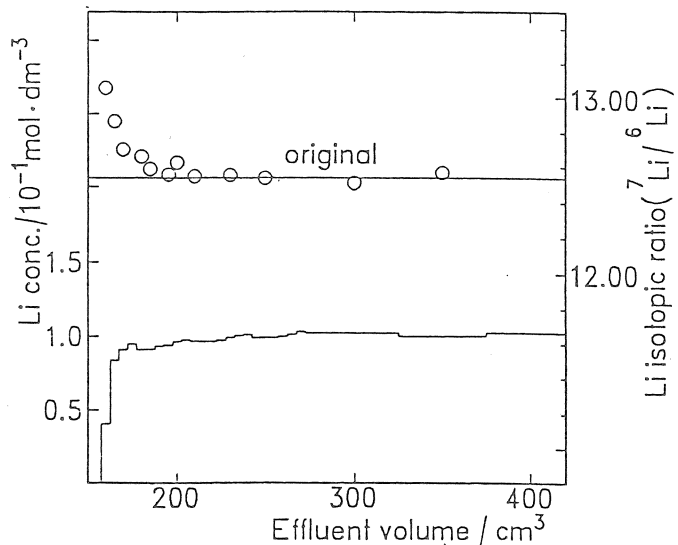


Fig. 7 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ を充填剤とするブレイクスルークロマトグラフィー

択的に吸着剤に取り込まれるというものであった。このLi同位体の濃縮方向は、アマルガム¹³⁾やクリプタンド樹脂⁹⁾、あるいは市販の有機イオン交換体⁴⁾、さらにはクラウンエーテル¹⁴⁾の場合でも全て共通で、水溶液側に重い同位体⁷Liが濃縮する。これらの観測事実は、いずれの系においてもリチウムが水溶液中での方がもう一方の相中にいる場合よりも、より安定な状態で存在していることに対応している。しかし、得られる同位体効果の大きさ(分離係数値)は、系により大きく異なる。

本研究の選択的リチウム吸着剤を用いる系の $\beta=1.014$ に対し、アマルガムやクラウンエーテルを用いるの系では最大 $\beta=1.07$ 程度の値も報告されており、分離係数の観点からはこれらの系はかなり優れた分離系となりうる。ただし、一段当たりの分離効果の重畳が難しいことが難点といえよう。

選択的リチウム吸着剤を用いる系と同様、Li同位体分離プロセスとしてクロマトグラフィーが想定される有機イオン交換体を用いる系では、1.001~1.002程度⁴⁾の値が25°Cでの分離係数として得られている。同位体効果は β 値の1からのずれで評価されるため、本研究で用いた吸着剤は有機イオン交換体と比較すれば、一桁大きなリチウム同位体効果を示していることになる。分離係数およびクロマトグラフィーによりLi同位体分離効果が重畳されたという観測事実より、 $MnO_2(Li)$ 、 $HMnO(2Mg)$ ともに優れた選択的リチウム吸着剤であるばかりでなく、優れたリチウム同位体分離剤となる可能性のあることが明かとなった。

4. 結論

二種のマンガン酸化物系吸着剤、 $MnO_2(Li)$ 並びに $HMnO(2Mg)$ 、につき、それらの調製条件の検討、Li同位体分離能を主としたキャラクターゼーションを行った。調製条件の項では、特に $(NH_4)_2S_2O_8$ をLiあるいはMgの抽出剤として用いることを検討した。本研究で得られた主たる結論をまとめると以下ようになる。

(1) $LiMn_2O_4$ からLiを抽出して $MnO_2(Li)$ を調製する際、Li抽出剤として $(NH_4)_2S_2O_8$ を用いることにより、マンガンの溶解率を低く抑えながら、高いLi抽出率を達成することができた。 Mg_2MnO_4 からMgを抽出して $HMnO(2Mg)$ を調製する際にも、同様な成果が得られた。

(2) 本研究で調製された $MnO_2(Li)$ 、 $HMnO(2Mg)$ ともに、Li選択吸着性、Li吸着量に関し、優れた特性を有していた。

(3) Li同位体に関する一段の分離係数に関しては、両吸着剤とも25°Cで最大で1.014の値を示した。これは、アマルガムやクラウンエーテルの系で得られている値より小さいものの、有機のイオン交換体系より大きく、同位体効果としては後者の系より一桁大きなものが得られていることに対応する。

(4) 両吸着剤を充填剤とする展開距離の短いカラムクロマトグラフィーを行いLi同位体の分別状況を観測したところ、一段当たりの分離効果が重畳されていることが見いだされ、

今後長距離の展開を行えば高い同位体濃縮度をもつリチウムが得られることが期待される。

4.1 今後の課題

本研究により、 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ 、 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ のLi同位体分離特性について、多くのことが明らかとなったが、今後解明すべき点も多く、また、研究の進展により新たに研究課題となった点もある。以下にそれらの代表を二点挙げる。

(1) 同位体効果の発現機構が十分把握されていない。同じように吸着剤を調製したつもりでも明らかに異なる分離係数が得られることがある。また同じマンガン酸化物系の吸着剤でも例えば MgMn_2O_4 から調製されたもののように大きな効果を示さないものもある¹⁶⁾。

(2) $\text{MnO}_2(\text{Li})$ 、 $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ をカラムクロマトグラフィーの充填剤として使用するためには、粉末のままでは都合が悪く、今後造粒化を検討する必要がある。

文献

- 1) For instance; A. A. Palko, J. S. Drury and G. M. Begun, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1828 (1976).
- 2) For instance; I. Okada, K. Gundo, M. Nomura, and Y. Fujii, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 1045 (1986).
- 3) For instance; D. B. Trauger, *Proc. Int'l. Symp. Isotope Separation*, Interscience, New York, 1958, p. 350.
- 4) For instance; T. Oi, K. Kawada, M. Hosoe and H. Kakihana, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 1353 (1991).
- 5) 例えば、藤根幸雄、*Radioisotopes*, **39**, 88 (1990).
- 6) For instance; Y. Miyai, K. Ooi and S. Katoh, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 179 (1988).
- 7) For instance; R. Chitrakar and M. Abe, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1231 (1988).
- 8) 例えば; 水原由加子、小林克俊、石原達己、羽野忠、瀧田祐作、*海水誌*、**47**, 312 (1993).
- 9) 例えば; 辻正道、*ソルト・サイエンス研究財団 平成2年度助成研究報告集1*、1992, P. 187.
- 10) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda and M. Abe, *Langmuir*, **5**, 150 (1989).
- 11) 宮井良孝、大井健太、加藤俊作、*海水誌*、**44**, 111 (1990).
- 12) K. Ooi, Y. Miyai and S. Katoh, *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1779 (1988).
- 13) J. Bigeleisen and M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- 14) For instance; K. Nishizawa and H. Watanabe, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23**, 843 (1986).
- 15) 大井隆夫、瀧口彰子、*海水誌*、**47**, 67 (1993).

Lithium Isotope Separating Characteristics of Specific Lithium Adsorbents

Takao Oi

Department of Chemistry, Sophia University

Summary

Lithium isotope effects shown by specific lithium adsorbents were investigated in batch and chromatographic experiments, with the final goal of developing a highly effective lithium isotope separation process. The adsorbents studied were two spinel-type manganese oxides, abbreviated as $\text{MnO}_2(\text{Li})$ and $\text{HMnO}(2\text{Mg})$, prepared by extracting Li or Mg from LiMn_2O_4 or Mg_2MnO_4 , respectively. The major findings of the present work are summarized as follows:

(1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was found to be a good extractant of Li or Mg from LiMn_2O_4 or Mg_2MnO_4 in preparing the adsorbents, if appropriate extracting conditions are strictly controlled.

(2) $\text{MnO}_2(\text{Li})$ and $\text{HMnO}(2\text{Mg})$ prepared in this work had high selectivity for the lithium ion among the alkali and alkaline earth metal ions and had large adsorption capacities for lithium, both equivalent to those in the literature.

(3) The two adsorbents captured the lighter isotope ^6Li more preferentially than the heavier isotope ^7Li from aqueous solutions. This tendency was the same as those observed in the cases of commercially available organic ion exchangers, crown ethers, mercury and so forth.

(4) The maximum values of the single-stage separation factor defined as $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ isotopic ratio in the solution phase divided by that in the adsorbent phase were about 1.014 for both adsorbents at 25 °C. This value corresponds to lithium isotope effects one order of magnitude larger than those shown by organic ion exchangers. LiMn_2O_4 and Mg_2MnO_4 were thus not only excellent specific lithium adsorbents but potentially effective lithium isotope separators.

(5) In column chromatographic experiments using LiMn_2O_4 and Mg_2MnO_4 as packing materials, accumulation of single-stage lithium isotope separation effect was observed. However, further study has to be done to find optimum column operating conditions.