

食塩を用いるフラックス法を利用したリチウムイオン選択吸着材の開発

林 文隆, 手嶋 勝弥

信州大学工学部

概要 近年無機イオン交換体を用いて海水・かん水から選択的にリチウムを回収する方法が注目を集めている。中でも、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ をプロトン化して得られる $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ は選択的な Li イオン吸着特性を示す。この $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ は、前駆体として働く準安定相の LiMnO_2 を空气中で焼成することで得られる。だが従来の結晶育成法(水熱合成法)を用いると LiMnO_2 結晶の粒子サイズは約 100 nm と小さくなる。そのため、 $(\text{Li}/\text{H})_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の粒子サイズも同様に小さくなり粒子の溶出が防ぐことができない。本研究では、フラックス育成した LiMnO_2 粒子を焼成・酸処理するとマイクロサイズの多孔性の $(\text{Li}/\text{H})_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶に転換できることが分かったので報告する。

前駆体 LiMnO_2 結晶は、 MnO 、 LiCl 、 KCl を用いて育成した。得られた LiMnO_2 結晶は空气中、 400°C で焼成して $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶へ転換した。その後、 0.5 mol/L の塩酸水溶液に浸漬してプロトン交換反応を行い、多孔性 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ に転化した。Li-Mn-O 結晶の熱力学的安定性を考察するため、第一原理計算を用いて LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 および Li_2MnO_3 の生成エンタルピーを計算した。

$1 \text{ mol}\%$ の溶質濃度、 MnO を用いて $1,000^\circ\text{C}$ で育成すると、準安定相の LiMnO_2 が単一相で得られることが分かった。XRD の結果から、 LiMnO_2 結晶は 400°C 付近から $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶へ転換することが明らかとなった。得られた $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶を塩酸に浸漬して $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ に転換した。リチウム吸着試験の結果から $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶の Li イオン交換容量は 5.6 mmol/g であることが示された。この結果は従来の $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶の交換容量に比べて高かった。加えて、Mn の溶出量を比較した結果、化学的安定性は従来材料より高かった。

以上より、フラックス法を用いるとマイクロサイズの準安定な斜方晶 LiMnO_2 結晶を育成できることが示された。さらに、簡便な化学処理で、高い化学安定性をもつリチウム選択吸着材を作製できることが分かった。

1. はじめに

無機イオン交換体は固体内部や表面にイオン交換サイトを持つ無機結晶である。これらの結晶は、イオン交換樹脂に比べて熱・放射線耐性が高いことを特徴とする。また、強固な基本骨格と多様な一／二／三次元ナノ空間構造を持つため、しばしばイオン交換樹脂には見られない特異なイオン交換特性を示す。そのため、高度なイオン分離を可能とする。

リチウム等の金属は蓄電池・燃料電池をはじめとしてエネルギーデバイスに欠かすことのできない希少資源である。これらの金属は高価であり、加えて特定地域に偏在しているため、極めて供給リスクが高い。もし、工業排水や

環境水から希少なリチウムイオンを回収することができれば元素戦略の観点からも意義深い。しかし、従来の沈澱分離や電解回収法を用いると各種金属イオンが無選別に回収されてしまう。それに対して本研究では、機能性無機結晶をイオン交換体として用いることで、目的の金属イオンを超高選択に回収することを目指した。

一般的にリチウム塩は、かん水を天日干しする濃縮過程を経て採取される。塩湖以外はリチウム濃度が低く、またマグネシウムイオンの比率が高いことから、新たな生産技術が望まれている。一般に海水からリチウムイオンは、吸着→脱着→不純物除去→濃縮→沈殿というプロセスで採取される⁽¹⁾。海水中の希薄成分を捕集するためには海

水を短時間で大量に処理する必要があり、通常用いられている分離技術と異なる要因も考慮する必要がある。分離回収法としては、吸着法、溶媒抽出法、生物濃縮法、共沈法、浮選法などが考えられるが、希薄資源に対しては吸着法が最も適している。ただし、海水には多くの成分が溶存しており、対象とする微量元素に対し特異的な選択性を示す高性能吸着剤が必須である。

マンガン酸リチウムはリチウムの選択吸着剤や電池正極材として利用可能な機能性材料である。例えば、電池材料の場合には価数は三／四価の間を可逆的に変化できるため、効率的にリチウムイオンを脱挿入することができる。また、スピネル型のマンガン酸リチウムは籠型の選択リチウムイオン交換体として機能する⁽²⁾。Figure 1にスピネル型マンガン酸塩吸着材の結晶構造とLiイオンふり作用の起源を説明した。吸着サイトの窓サイズがLiイオンの直径よりも大きくNaイオンの直径よりも小さいときにリチウムイオンふり作用が発現する。

無機イオン交換体の中でも、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ をプロトン化した $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ は選択的なLiイオン吸着特性を示す⁽³⁾。この $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ は、前駆体として働く準安定相の斜方晶 LiMnO_2 ($o\text{-LiMnO}_2$)を空气中で焼成することで得られる。だが、従来の結晶育成法(水熱合成法)を用いると LiMnO_2 結晶の粒子サイズは約100 nmと小さくなる。その

ため $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の粒子サイズも同様に小さくなり粒子の溶出が防ぐことができない。現在、数十マイクロメートル級の $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶粒子を育成する技術が必要とされている。

そこで本研究では、フラックス法を用いて数十マイクロメートルサイズの $o\text{-LiMnO}_2$ 結晶を育成した。さらに、この $o\text{-LiMnO}_2$ 結晶粒子を焼成・酸処理すると多孔性の $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶が得られた。この多孔性 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶は優れたLi吸着性能と高い化学的安定性を示した。

2. 研究方法

Mn源として酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン六水和物を用いた。また、フラックスとして塩化リチウム、塩化カリウムを用いた。溶質濃度を1~25 mol%とし、調合物を20分間乾式混合した。混合物をアルミナるつぼに充填し、電気炉の真ん中に設置した。結晶育成条件は以下のようにした:加熱速度, 900 °C·h⁻¹;保持温度, 600~1,000 °C;保持時間, 0~10 h;冷却速度, 200 °C·h⁻¹;停止温度, 350 °C。電気炉から取り出した後、残存するフラックスを温水で溶解除去した。作製した結晶は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、XRDにより同定した。

得られた $o\text{-LiMnO}_2$ 結晶は空气中、400 °Cで20時間焼

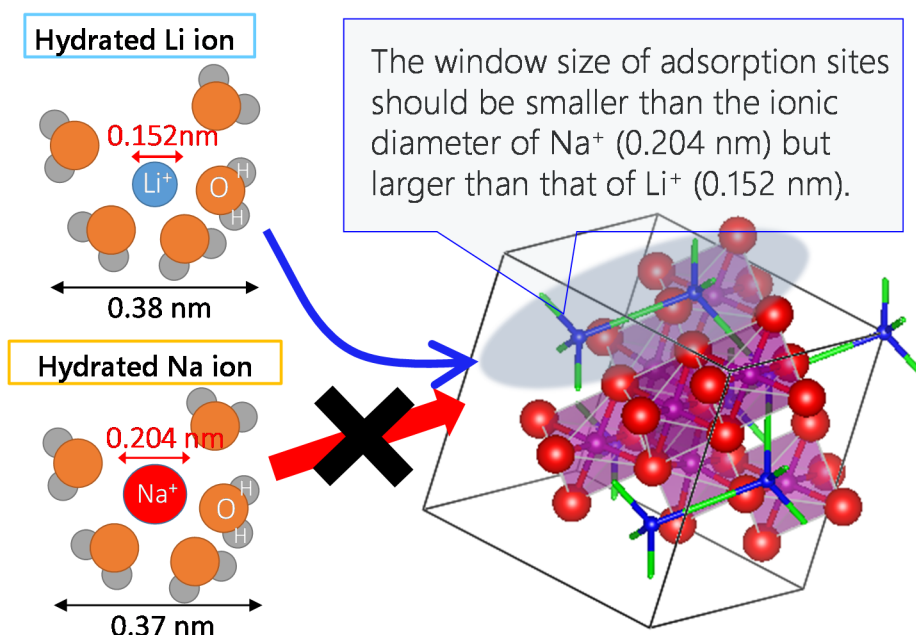


Figure 1. Schematic illustration for steric size effect of adsorption site window on selective adsorption of lithium ions

成して $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶へ転換した。その後、0.5 mol/L の塩酸水溶液に室温で 20 時間、浸漬してプロトン交換反応を行い、 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ へ転化した。

試料の吸着性能は振盪装置を用いて評価した。0.1 g の $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 結晶を、10 ml の Li 1,000 ppm, Na 5,000 ppm 混合水溶液に 20 時間浸漬した。溶液を分離したのち、その溶液の上澄み溶液だけを取り、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) あるいはイオンクロマトグラフィーでリチウムイオン濃度を分析した。

3. 研究結果と考察

はじめに溶質濃度 5 mol% の条件で検討した。Figure 2 に各 Mn 源を用いて調製したマンガン酸塩結晶の XRD パターンを示す。600°C の反応では、MnO は Li 源と反応せず、一部 Mn_3O_4 に転換された。反応温度を 1,000°C に上げると、Li 源と反応して o-LiMnO_2 と LiMn_2O_4 のピークが観察されるようになった。ラマンスペクトルからも o-LiMnO_2 の生成が確認された。一方、硝酸マンガンを用いると反応温度に依存せず、スピネル相の LiMn_2O_4 が主生成物として得られた。炭酸マンガンを用いた場合も同様に、 LiMn_2O_4 が主生成物であった。

次に、酸素分圧の影響を調べるため、窒素気流あるいは真空排気下で、 o-LiMnO_2 の結晶育成を検討した。しかし、いずれも主生成物は MnO であり、非酸化的条件では MnO は Li 源と反応しなかった。

そこで単一相の o-LiMnO_2 を得るため、MnO を用い、溶質濃度を 1, 25 mol% で検討した。1 mol% の低濃度に調整すると、単一相の o-LiMnO_2 が得られるようになった。一方、25 mol% の高濃度条件では、 o-LiMnO_2 は生成しなかった。

o-LiMnO_2 の粒子形態を FE-SEM 測定により評価した。Figure 3a に MnO から調製した o-LiMnO_2 の FE-SEM 像を示す。 o-LiMnO_2 結晶の粒子形態はいずれも直方体状であり、 o-LiMnO_2 の結晶系 (斜方晶, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) を反映していた。また、その粒子サイズは 5–10 μm であり、従来水熱法で得られる LiMnO_2 粒子よりおよそ一桁大きくなることが分かった。

Figure 3b に MnO から調製した o-LiMnO_2 の TEM 像を、Figure 3c に高分解能 TEM 像および制限視野電子回折 (SAED) パターンを示す。既報の格子パラメータ ($a = 0.2805 \text{ nm}$, $b = 0.5757 \text{ nm}$, $c = 0.4572 \text{ nm}$, Space group $Pmnm$) を用いて解析した結果、[001] 方向から入射して得られる SAED パターンは斜方晶に帰属された。また、得られた回折スポットは明瞭であり、Figure 3b, 3c に示した結晶は単結晶粒であることが分かった。Figure 3d に $\{010\}$ ピークに対する $\{002\}$ ピークの強度をまとめた。時間経過に伴い、 $\{002\}$ ピークの強度が増加していくことが分かる。この結果は、 o-LiMnO_2 結晶が異方成長していることを示している。

Li-Mn-O 結晶の熱力学的安定性を考察するため、第一

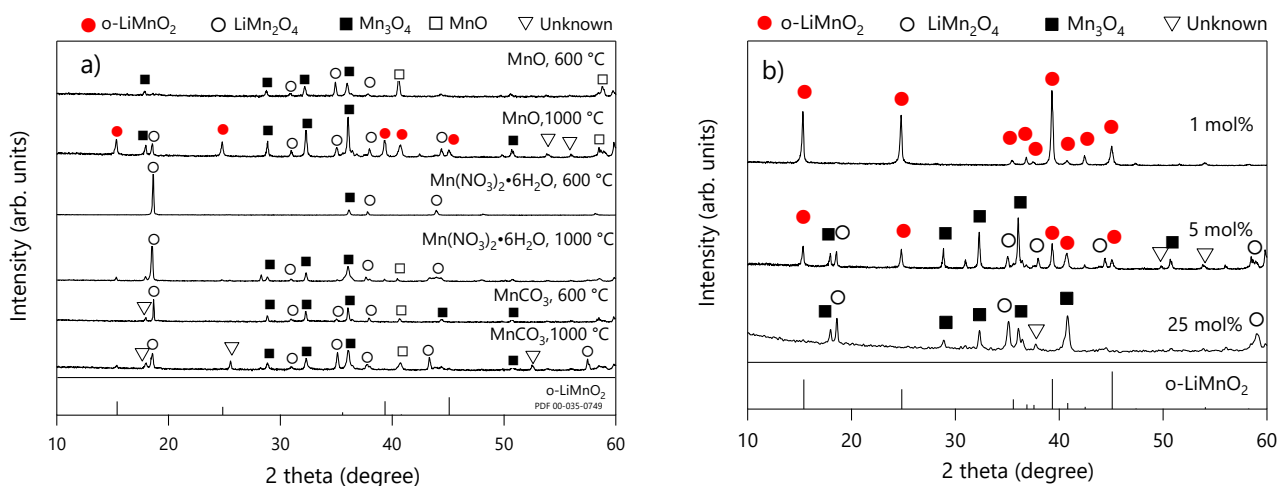


Figure 2. (a) XRD patterns of lithium manganate grown from MnO, Mn carbonate, and Mn nitrate together with that of reference o-LiMnO_2 . (b) Variation in XRD patterns of lithium manganate with changing solute concentrations

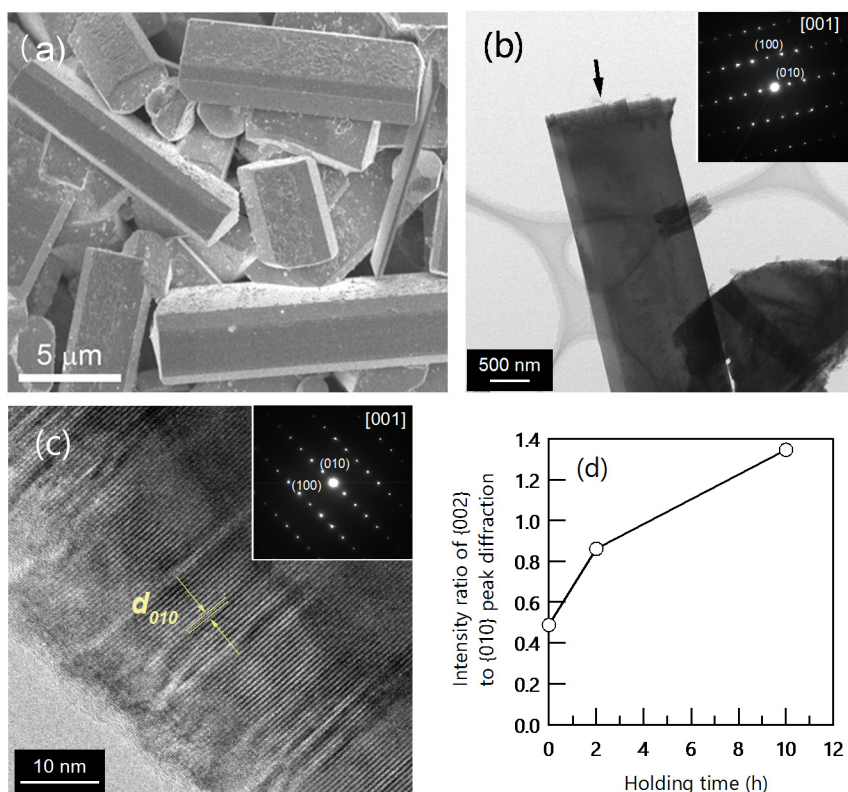


Figure 3. (a) FE-SEM and (b), (c) TEM images and SAED patterns of o-LiMnO₂ crystal grown at 1000 °C from MnO. (d) XRD intensity ratio of {002} to {010} peak diffraction for o-LiMnO₂ as a function of holding time. Solute concentration, 1 mol%

原理計算を用いて斜方晶/単斜晶 LiMnO₂, LiMn₂O₄ および Li₂MnO₃ の生成エンタルピー (ΔH) を計算した。たとえば LiMnO₂ の場合、式 1 の右辺と左辺の全エネルギーの差から算出した。計算ソフトとして、Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用いた。全電子計算を行うため、PAW 法及び GGA-PBEsol + U (Mn: U = 3.9 eV) を使用した。

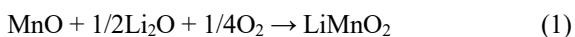


Figure 4 に各 Li-Mn-O 結晶の結晶構造を示した。o-LiMnO₂ の ΔH は -183.2 kJ mol⁻¹ であり、また LiMn₂O₄ と Li₂MnO₃ の ΔH はそれぞれ -395.6, -349.0 kJ mol⁻¹ であった。第一原理計算から、スピネル相が熱力学的に最安定であり、o-LiMnO₂ が準安定であることが明らかとなった。なお、単斜晶 LiMnO₂ の ΔH は -182.6 kJ mol⁻¹ であり、斜方晶よりもやや不安定であることが計算結果から明らかとなった。すべての計算結果は得られた実験結果とよく一致していた。

o-LiMnO₂ の生成機構について考察した。**Figure 5** に

MnO から o-LiMnO₂ が生成するメカニズムを図示した。Mn 源にマイクロサイズの MnO を用いた場合、~1,000°C の高温条件で溶解度の低い MnO は溶解・析出反応を繰り返すと予測される。これらの溶解析出反応により生じた MnO_x クラスターは過剰に存在する Li 種と反応し、熱力学的に準安定な o-LiMnO₂ 核が生じたと考えられた。o-LiMnO₂ の露出結晶面の安定性の違いにより、特定の結晶軸 (a 軸) に対して成長したと考えられた。

o-LiMnO₂ を空气中、400°C で焼成することにより、Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ を得た。**Figure 6a** に焼成前後の o-LiMnO₂ の XRD パターンを示す。焼成後の XRD パターンは単一相で擬スピネル型の Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ に帰属された。**Figure 6b** に o-LiMnO₂ の TG-DTA 曲線を示す。400°C 付近より、試料重量が増加していることが分かる。TG-DTA 曲線より求めた o-LiMnO₂ の重量増加率は 6.1 wt% であり、以下の式 2 から予想される増加率 (8.6 wt%) とおおよそ一致した。



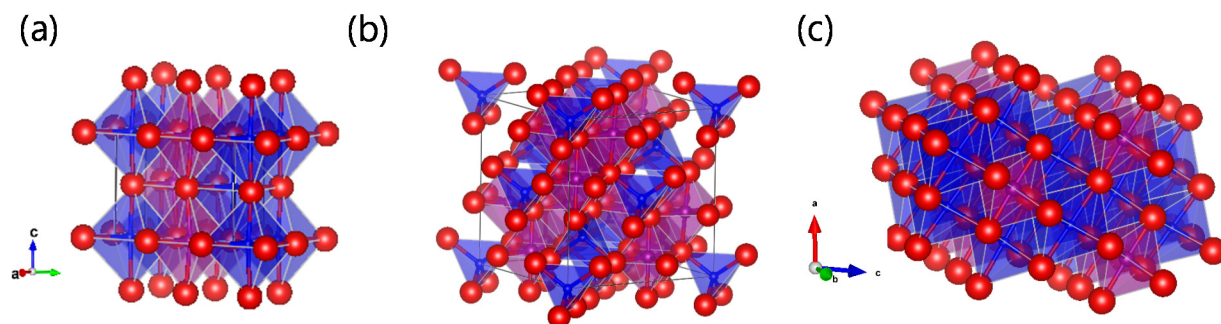


Figure 4. Crystal structures of (a) orthorhombic LiMnO_2 , (b) LiMn_2O_4 , and (c) Li_2MnO_3 based on DFT calculation. Purple, manganese; blue, lithium; red, oxygen

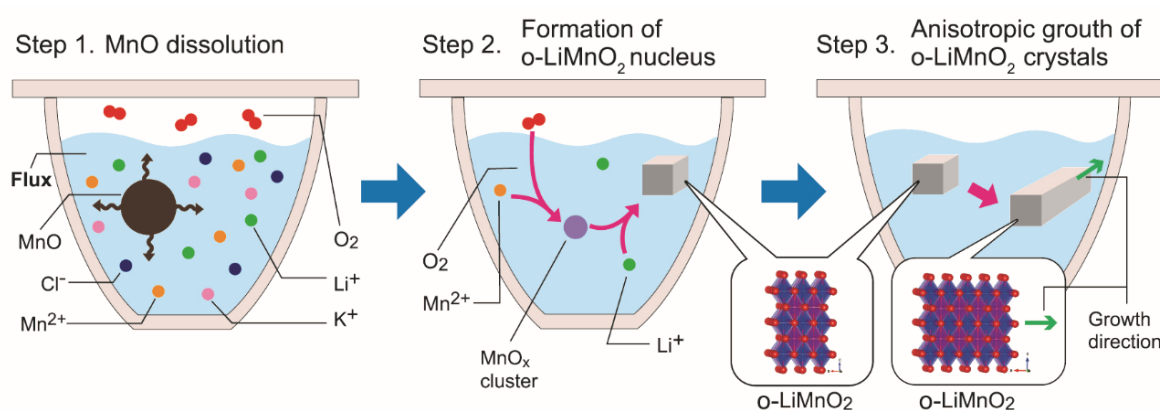


Figure 5. Schematic illustration of possible formation mechanism for orthorhombic LiMnO_2 at $1,000^\circ\text{C}$

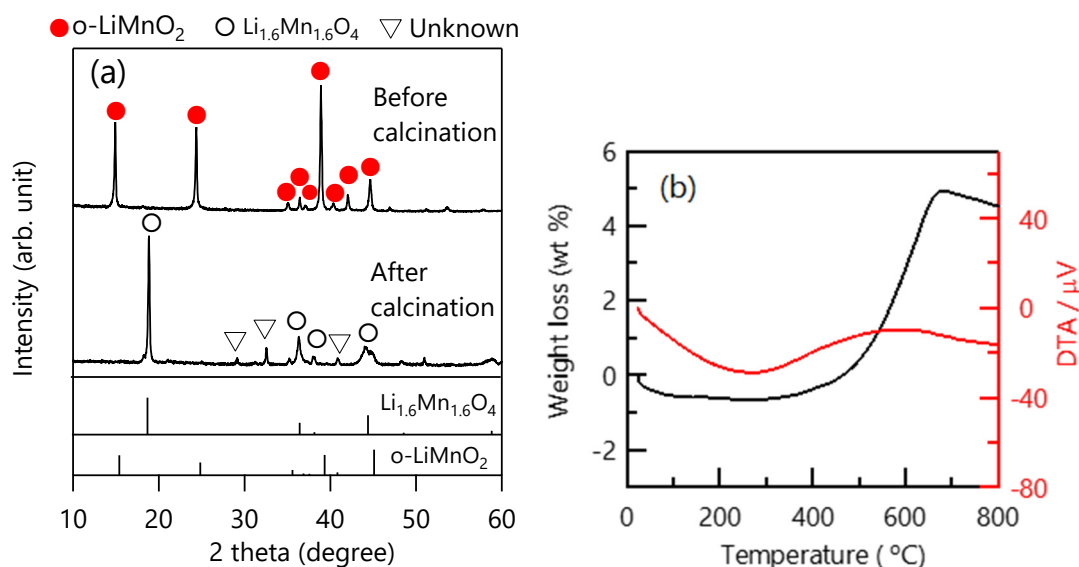


Figure 6. (a) XRD patterns of orthorhombic LiMnO_2 before and after calcination at 400°C under air. The patterns of o-LiMnO_2 (PDF 00-035-0749) and $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (PDF 00-052-1841) are shown as references. (b) TG-DTA profile of o-LiMnO_2 under air

Figure 7a, bに $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の FE-SEM 像を示す。粒子サイズは $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、焼成前とほとんど変わらなかった。また、粒子形態も焼成によりほとんど変化しなかった。

$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を塩酸に浸漬することにより、 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ に転化した。化学分析により、 o-LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 、 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li/Mn 比および平均 Mn 酸化数を評価した。 o-LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 、 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li/Mn 比はそれぞれ 1.01, 1.01, 0.05 であり、理論式とほぼ一致した。また、 o-LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 、 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の平均 Mn 酸化数は 3.05, 3.89, 3.89 であった。

Figure 7c,7d に $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の FE-SEM 像を示す。

$\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の粒子サイズは $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、酸処理によってほとんど変化しなかった。一方、粒子形態は酸処理により変化した。 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の結晶表面には、無数の 1 次元状のマクロ孔が生成していた。酸処理により結晶性の低いバルク体が選択的に溶解したために生じたと考えられた。

Figure 7e, 7f に $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ および $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の TEM 像および SAED パターンを示す。明瞭な電子線回折スポットが確認でき、これらのパターンは(擬)スピネル相のパターンに帰属できた。これらの結果は、各粒子が単結晶粒であることを示している。

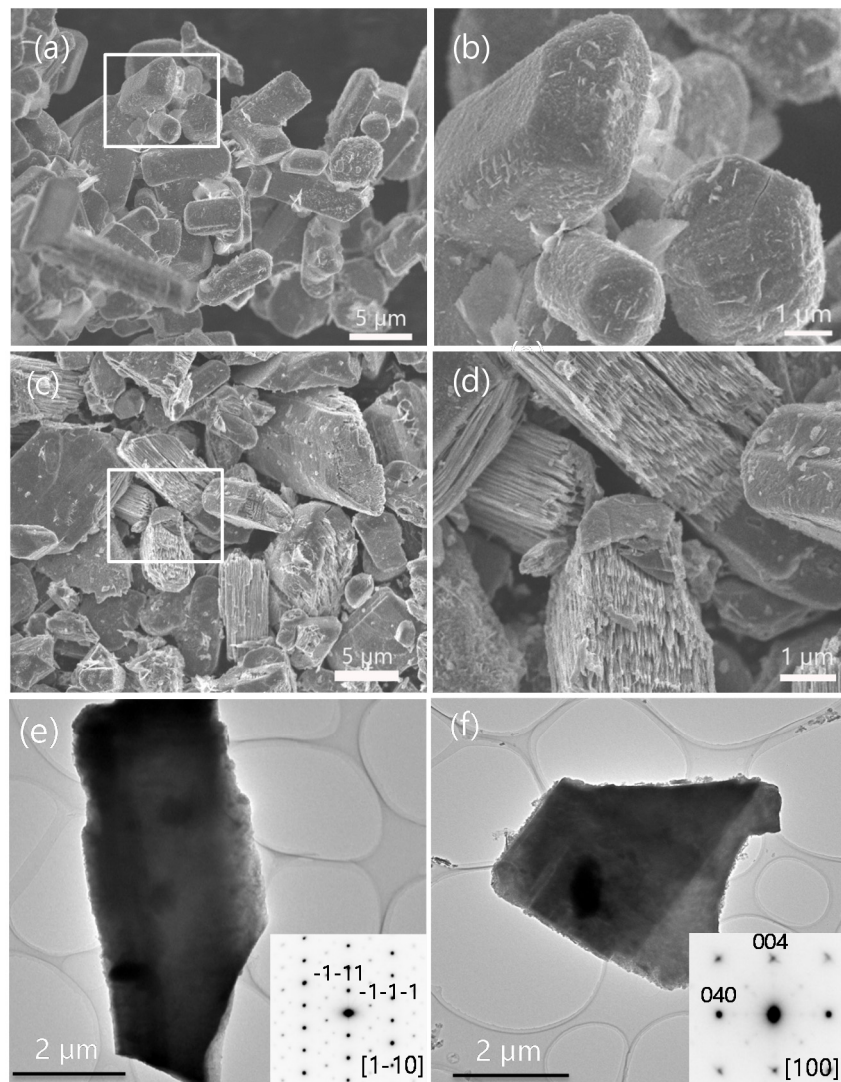


Figure 7. FE-SEM images of (a), (b) calcinated $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and (c), (d) $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ rods formed during acid treatment. TEM images and SAED patterns of (e) $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and (f) porous $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ rods

Figure 8 に $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ および $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の窒素吸着等温線を示す。 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の等温線には、相対圧 0.8 付近から急激な立ち上がりが観察された。この立ち上がりは、マクロ孔が存在することを示している。 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ および $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の BET 表面積は $0.9, 7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。窒素吸着等温線の結果は、Figure 7b,7d に示した電子顕微鏡観察の結果とよく一致していた。

作製した $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li イオン吸着特性を評価した。Figure 9 に $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 上の Li イオン吸着等温線を示した。Langmuir および Freundlich モデルでフィッティングした結果、後者のモデルでよく再現できた。Freundlich 定数は 0.25 であり、吸着材と Li イオンの間に比較的強い相互作用が生じていることが分かった。 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li イオン交換容量は $\sim 5.6 \text{ mmol/g}$ と見積もられた。

次に、競争吸着試験により $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li イオン選択吸着特性を調べた。社会実装を視野に入れ、Salar de Atacama 湖の水質を参考に吸着試験液を調整した。Na イオン濃度は最大 $76,000 \text{ ppm}$ である。吸着試験の結果は Table 1 にまとめた。 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の Li イオン吸着量は $4.9 \sim 5.2 \text{ mmol/g}$ であり、妨害イオンとして働く Na イオン濃度の濃度にほとんど依存しなかった。また、競争試験で得られた Li イオン吸着量は Figure 9 で得られた Li イオン吸着量の値 ($5.0 \sim 5.6 \text{ mmol/g}$) とおおよそ一致した。これらの結果は、フラックス法を用いて得られる $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ は、優れた Li イオンふるい能を示すことを意味する。加えて、Mn 溶出量を比較した結果、水熱合成法を用いて作製した $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 吸着材に比べて Mn 溶出量は小さくなり、フラックス法で育成した吸着材の化学的安定性は従来材料よりも優れていることが分かった。

4. まとめ

KCl など環境調和性の高い塩を用いて、マンガン酸塩結晶をフラックス育成した。Mn 源に MnO を使い、溶質濃度 $1 \text{ mol}\%$ 、 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ でフラックス育成すると、単一相でマイクロサイズの準安定な o-LiMnO_2 結晶が得られることが分かった。この LiMnO_2 結晶を焼成・酸処理すると、マクロポーラス構造をもつ $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 吸着材が得られた。この多孔性 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 吸着材は選択的な Li イオン吸着特性と優れた化学的安定性を示すことが明らかとなった。

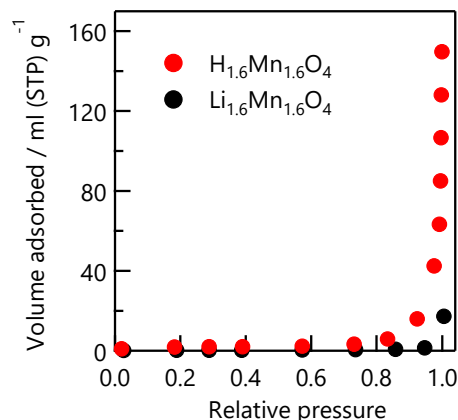


Figure 8. Nitrogen adsorption isotherms of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ prepared by the flux method

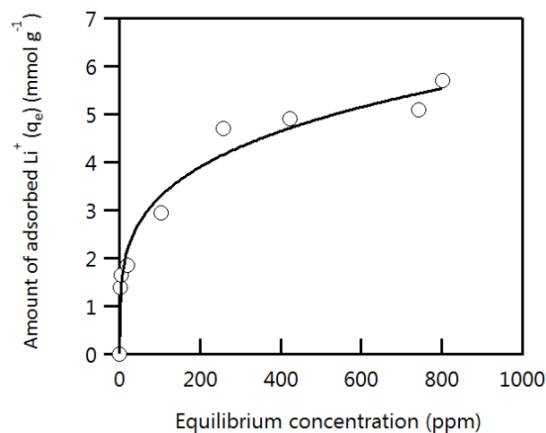


Figure 9. Equilibrium adsorption isotherm for adsorption of Li^+ on $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. The curve represents the fitting result with Freundlich isotherm model. Conditions: $\text{pH} \sim 10$, volume/mass ratio $\sim 1,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $[\text{Li}^+]_{\text{initial}} = 25\text{--}1,000 \text{ ppm}$, room temperature

Table 1. Li ion adsorption property of $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ in the presence of Na ion

| Run | Li ⁺ conc. | Na ⁺ conc. | Ads. time | Li ⁺ capacity |
|-----|------------------------|------------------------|-----------|--------------------------|
| | / mmol L ⁻¹ | / mmol L ⁻¹ | / day | / mmol g ⁻¹ |
| 1 | ~ 145 | ~ 145 | 0.8 | ~ 5.2 |
| 2 | ~ 145 | ~ 3300 | 0.8 | ~ 4.9 |

5. 今後の課題

現在、リチウム塩はかん水蒸発法あるいは鉱物溶解法により製造されている。前者の製造コストは 130～230 円/kg_{炭酸Li}である。無機イオン交換体を用いた吸着回収法の課題は、製造コストである。マンガン酸塩系吸着材より、より安価でかつ繰り返し特性に優れた Li イオンふるい材の開発が望まれる。

参考文献

- 1) K. Ooi, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **2008**, 62, 85.
- 2) R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3151.
- 3) F. Hayashi, S. Kurokawa, H. Shiiba, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, H. Nishikiori, K. Teshima, under review in *Crystal Growth & Design*.

Development of Li Ion Sieves Using NaCl-Based Flux Growth Method

Fumitaka Hayashi, Katsuya Teshima

Shinshu University

Summary

Selective lithium uptake from sea water and lake brine is an important challenge in energy and environmental science. $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ with pseudo-spinel type structure is a highly selective adsorbent for Li ions, but it is difficult to prepare large, highly crystalline $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ crystals with porous structure due to its thermodynamic metastability. Herein we demonstrate simple chemical processes that transform flux-grown, idiomorphic orthorhombic LiMnO_2 (*o*- LiMnO_2) cuboids of micrometre size into hierarchically structured $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ rods. We have optimized the flux growth conditions such as the Mn source, holding temperature, and solute concentration, in order to yield large, single phase *o*- LiMnO_2 particles. The use of MnO under very low solute concentration (1 mol %) and high temperature (1,000 °C) is critical to obtaining the single phase, idiomorphic *o*- LiMnO_2 cuboids. The metastability of *o*- LiMnO_2 is confirmed by *ab initio* density functional theory calculation in comparison with other lithium manganates such as LiMn_2O_4 and Li_2MnO_3 . The successive calcination and acid treatment allow the transformation of *o*- LiMnO_2 into $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ rods with porous structure. The resultant $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ shows high Li^+ adsorption capacity ($\sim 5.6 \text{ mmol g}^{-1}$), high Li^+/Na^+ selectivity, and good durability compared with existing $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ adsorbents.