



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118973690 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031342.7

(22) 申请日 2023.03.29

(30) 优先权数据

2022-061400 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012998 2023.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190771 JA 2023.10.05

(71) 申请人 国立大学法人弘前大学

地址 日本青森县

(72) 发明人 佐佐木一哉 新村洁人 德吉谅哉

(74) 专利代理机构 北京华夏正合知识产权代理

事务所(普通合伙) 11017

专利代理师 栗涛 张俊杰

(51) Int.Cl.

B01D 59/42 (2006.01)

C02F 1/48 (2006.01)

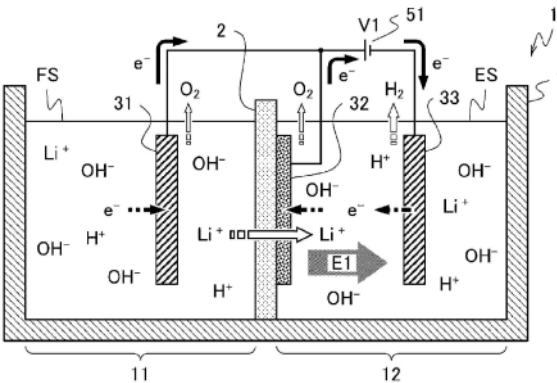
权利要求书4页 说明书47页 附图27页

(54) 发明名称

锂同位素浓缩装置、多级式锂同位素浓缩装置和锂同位素浓缩方法

(57) 摘要

一种锂同位素浓缩装置(1),锂同位素浓缩装置(1)具有处理槽(7),处理槽(7)被具有锂离子传导性的电解质膜(2)分隔成供给槽(11)和回收槽(12),锂同位素浓缩装置(1)通过回收槽(12),从收容于供给槽(11)的含Li水溶液(FS)回收⁶Li的同位素比高的⁶Li回收用水溶液(ES),连接于第2电极(32)与第3电极(33)之间的电源(51)以第2电极(32)为正极施加电压(V1),并且将设置于供给槽(11)内的第1电极(31)与第2电极(32)相连接,其中,第2电极(32)为多孔结构,设置于电解质膜(2)的回收槽(12)侧的表面;第3电极(33)在回收槽(12)内与电解质膜(2)分离设置。



1. 一种锂同位素浓缩装置,其特征在于,
具有锂离子传导性电解质膜、处理槽、第1电极、第2电极、第3电极和电源,其中,
所述处理槽被所述锂离子传导性电解质膜分隔成第1槽和第2槽;
所述第1电极设置于所述第1槽和所述第2槽中的一方的槽内;
所述第2电极为多孔结构,与所述锂离子传导性电解质膜的另一方的槽侧的表面接触设置;
所述第3电极在所述另一方的槽内,在所述锂离子传导性电解质膜的相反侧与所述第2电极分离设置;
所述电源以所述第1槽侧为正,对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极相同的电压,
通过所述第2槽,从收容于所述第1槽中的以锂离子的状态含有 ^6Li 和 ^7Li 的水溶液中,回收含有 ^6Li 的同位素比高于所述水溶液的锂离子的水溶液。
2. 根据权利要求1所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
所述第1电极设置在所述第1槽内,
所述第2电极与所述锂离子传导性电解质膜的所述第2槽侧的表面接触设置,
所述第3电极设置在所述第2槽内,
所述电源对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极为正的电压。
3. 根据权利要求2所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
在所述第1槽内,还具有与所述第1电极分离设置的副电极,
所述第1电极或者所述副电极中的一方与所述锂离子传导性电解质膜的所述第1槽侧的表面分离,另一方具有多孔结构且与所述表面接触,
所述电源交替进行对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极为正的电压、和对所述第1电极与所述副电极之间施加以所述一方为负的电压。
4. 根据权利要求3所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
所述电源在对所述第1电极与所述副电极之间施加以所述一方为负的电压后且在对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极为正的电压前,进行对所述第1电极与所述副电极之间施加以所述一方为正的电压。
5. 根据权利要求1或2所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
所述电源间歇地施加所述电压。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
具有循环机构,所述循环机构使收容在所述第2槽中的水溶液进行循环。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
具有循环机构,所述循环机构使收容在所述第1槽中的水溶液进行循环。
8. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
具有循环机构,所述循环机构使收容于所述第1槽的水溶液与该锂同位素浓缩装置外的、以锂离子的状态含有 ^6Li 和 ^7Li 的水溶液进行循环。
9. 根据权利要求1至7中任一项所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,
所述处理槽依次分隔成锂补充槽、所述第1槽和所述第2槽,
所述锂同位素浓缩装置还具有锂补充用锂离子传导性电解质膜、第4电极、第5电极和

锂补充用电源,其中,

所述锂补充用锂离子传导性电解质膜分隔所述锂补充槽和所述第1槽;

所述第4电极设置在所述锂补充槽内;

所述第5电极在所述第1槽内,与所述锂补充用锂离子传导性电解质膜接触设置或者相对设置;

所述锂补充用电源以所述第4电极为正极连接于所述第4电极与所述第5电极之间,

使锂离子从收容于所述锂补充槽中的以锂离子的状态含有⁶Li和⁷Li的水溶液,向收容于所述第1槽的水溶液移动。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的锂同位素浓缩装置,其特征在于,

具有冷却装置,所述冷却装置用于冷却所述锂离子传导性电解质膜。

11. 一种多级式锂同位素浓缩装置,所述多级式锂同位素浓缩装置将2台以上权利要求1至7中任一项所述的锂同位素浓缩装置连接而成,其特征在于,

相邻的2台所述锂同位素浓缩装置通过水溶液输送机构相连接,所述水溶液输送机构使收容于一方的所述第2槽中的水溶液向另一方的所述第1槽流入。

12. 一种多级式锂同位素浓缩装置,所述多级式锂同位素浓缩装置将2台以上权利要求1至5中任一项所述的锂同位素浓缩装置以所述处理槽一体化的方式连接而成,其特征在于,

所述锂同位素浓缩装置各自的所述锂离子传导性电解质膜彼此分离配置,以将一体化的所述处理槽分隔成3个槽以上,

相邻的2台所述锂同位素浓缩装置中的一方的所述第2槽兼作另一方的所述第1槽。

13. 一种多级式锂同位素浓缩装置,所述多级式锂同位素浓缩装置将2台以上权利要求5所述的锂同位素浓缩装置以所述处理槽一体化的方式连接而成,其特征在于,

所述锂同位素浓缩装置各自的所述锂离子传导性电解质膜彼此分离配置,以将一体化的所述处理槽分隔成3个槽以上,

相邻的2台所述锂同位素浓缩装置中的一方的所述第2槽兼作另一方的所述第1槽,一方的所述第3电极兼作另一方的所述第1电极。

14. 一种多级式锂同位素浓缩装置,所述多级式锂同位素浓缩装置将2台以上权利要求3或4所述的锂同位素浓缩装置以所述处理槽一体化的方式连接而成,其特征在于,

所述锂同位素浓缩装置各自的所述锂离子传导性电解质膜彼此分离配置,以将一体化的所述处理槽分隔成3个槽以上,

相邻的2台所述锂同位素浓缩装置中的一方的所述第2槽兼作另一方的所述第1槽,所述一方的所述第3电极兼作所述另一方的所述第1电极或者所述副电极。

15. 一种多级式锂同位素浓缩装置,所述多级式锂同位素浓缩装置将2台以上权利要求3或4所述的锂同位素浓缩装置以所述处理槽一体化的方式连接而成,其特征在于,

所述锂同位素浓缩装置各自的所述锂离子传导性电解质膜彼此分离配置,以将一体化的所述处理槽分隔成3个槽以上,

相邻的2台所述锂同位素浓缩装置中的一方的所述第2槽兼作另一方的所述第1槽,所述一方的所述第2电极兼作所述另一方的所述副电极,所述一方的所述第3电极兼作所述另一方的所述第1电极。

16. 一种多级式锂同位素浓缩装置, 所述多级式锂同位素浓缩装置具有权利要求2至4中任一项所述的锂同位素浓缩装置, 其特征在于,

所述锂离子传导性电解质膜设有2个以上, 将所述处理槽按所述第1槽、1个以上的中间槽、所述第2槽的顺序分隔成3个槽以上,

所述第2电极与分隔所述第1槽及其相邻的所述中间槽的所述锂离子传导性电解质膜接触设置。

17. 根据权利要求12至16中任一项所述的多级式锂同位素浓缩装置, 其特征在于, 具有循环机构, 所述循环机构使收容于分隔后的所述处理槽的至少1个槽中的水溶液进行循环。

18. 根据权利要求12至17中任一项所述的多级式锂同位素浓缩装置, 其特征在于, 具有冷却装置, 所述冷却装置用于对收容于分隔后的所述处理槽的至少1个槽中的水溶液进行冷却。

19. 根据权利要求12至18中任一项所述的多级式锂同位素浓缩装置, 其特征在于, 具有循环机构, 所述循环机构使收容于分隔后的所述处理槽的所述第1槽侧的端部的所述第1槽中的水溶液与该多级式锂同位素浓缩装置外的、以锂离子的状态含有 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的水溶液进行循环。

20. 根据权利要求12至18中任一项所述的多级式锂同位素浓缩装置, 其特征在于, 还具有锂补充用锂离子传导性电解质膜、第4电极、第5电极和锂补充用电源, 其中, 所述锂补充用锂离子传导性电解质膜将分隔后的所述处理槽进一步分隔为, 在所述第1槽侧的端部设置有锂补充槽;

所述第4电极设置于所述锂补充槽内;

所述第5电极在所述锂补充槽的相邻的所述第1槽内, 与所述锂补充用锂离子传导性电解质膜接触设置或者相对设置;

所述锂补充用电源以所述第4电极为正极, 连接在所述第4电极与所述第5电极之间, 使锂离子从收容于所述锂补充槽中的以锂离子的状态含有 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的水溶液, 向收容于所述锂补充槽的相邻的所述第1槽中的水溶液移动。

21. 一种锂同位素浓缩方法, 该锂同位素浓缩方法在由锂离子传导性电解质膜分隔成第1槽和第2槽的处理槽中, 通过所述第2槽从收容在所述第1槽中的以锂离子的状态含有 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的水溶液中回收含有 ${}^6\text{Li}$ 的同位素比高于所述水溶液的锂离子的水溶液, 其特征在于,

对第1电极和第2电极施加相对于第3电极相同的电压, 其中, 所述第1电极设置于所述第1槽和所述第2槽中的一方的槽内; 所述第2电极为多孔结构, 与所述锂离子传导性电解质膜的另一方的槽侧的表面接触设置; 所述第3电极在所述另一方的槽内, 在所述锂离子传导性电解质膜的相反侧与所述第2电极分离设置。

22. 根据权利要求21所述的锂同位素浓缩方法, 其特征在于,

所述第1电极设置于所述第1槽内, 所述第2电极与所述锂离子传导性电解质膜的所述第2槽侧的表面接触设置, 所述第3电极设置在所述第2槽内,

对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极为正的电压。

23. 根据权利要求21或22所述的锂同位素浓缩方法, 其特征在于,

间歇地施加所述电压。

24. 根据权利要求22所述的锂同位素浓缩方法, 其特征在于,
交替进行第1步骤和第2步骤,

在所述第1步骤中, 对所述第1电极及所述第2电极与所述第3电极之间施加所述正的电
压;

在所述第2步骤中, 对在所述第1槽内与所述第1电极分离设置的副电极与所述第1电极
之间, 以所述第1电极或所述副电极的、具有多孔结构且与所述锂离子传导性电解质膜的所
述第1槽侧的表面接触的一方为正, 以与所述表面分离的一方为负, 来施加电压。

25. 根据权利要求24所述的锂同位素浓缩方法, 其特征在于,

进行第3步骤, 在所述第3步骤中, 对所述副电极与所述第1电极之间, 与所述第2步骤反
向施加电压,

按所述第1步骤、所述第2步骤、所述第3步骤的顺序重复。

锂同位素浓缩装置、多级式锂同位素浓缩装置和锂同位素浓缩方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于分离锂同位素的锂同位素浓缩装置和多级式锂同位素浓缩装置、以及锂同位素浓缩方法。

背景技术

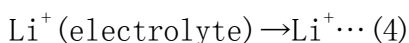
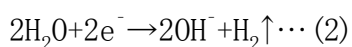
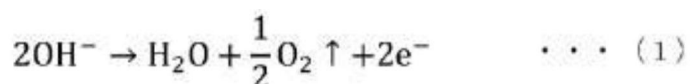
[0002] 锂(Li)存在 ^7Li 和 ^6Li 这两个稳定同位素,其天然丰度为92.41mol%和7.59mol%。质量数为7的 ^7Li 和质量数为6的 ^6Li 的性质存在较大不同,例如 ^7Li 用于调节核反应堆的冷却液的pH(氢离子浓度)。另一方面, ^6Li 用于生产核聚变反应堆的燃料的超重氢(tritium, 氚)。因此,开发出将 ^7Li 和 ^6Li 浓缩、分离成另一方的同位素更少的状态的技术,已知有汞齐法、熔盐法、蒸馏法、以及还作为从海水等选择性地回收锂离子 Li^+ 的方法的吸附法和电渗析法(例如,专利文献1)。

[0003] 从环境负荷等观点出发,与大量使用汞的汞齐法、高温加热锂化合物等的熔盐法或蒸馏法相比,吸附法和电渗析法相对优异。另一方面,这些方法利用了大量回收由于其质量小而移动速度快的 $^6\text{Li}^+$ 的原理,但同位素分离系数小,作为浓缩方法,生产率低。因此,本发明人等发现针对利用锂回收技术(例如,专利文献2、3、5)的锂同位素的浓缩,同位素分离系数仅在刚开始运行后的短时间内较大,其中该锂回收技术通过使用具有锂离子传导性的电解质膜的电渗析法从海水等中选择性地回收Li,并且本发明人等发明了通过间歇地施加电压或者交替施加正负电压来提高效率的方法(专利文献4、非专利文献1)。

[0004] 参照图31对利用基于电渗析法的锂回收技术的锂同位素浓缩方法进行说明。锂同位素浓缩装置101通过由电解质膜2将处理槽7分隔成供给槽11和回收槽12,且电源151以电极131为正极连接在电极131、132之间而构成,其中,电解质膜2的两表面附着有由多孔膜构成的电极131、132。在供给槽11填充有氢氧化锂(LiOH)水溶液等含Li水溶液FS作为Li源,在回收槽12中填充有纯水等 ^6Li 回收用水溶液ES。

[0005] 当通过电源151施加电压时,在供给槽11的含Li水溶液FS中,在电极131附近发生下式(1)的反应而生成氧气(O_2),作为阴离子的氢氧根离子(OH^-)减少。另一方面,在回收槽12的 ^6Li 回收用水溶液ES中,在电极132附近发生下式(2)的反应而生成氢气(H_2), OH^- 增加。于是,为了分别在水溶液FS、ES中维持电荷平衡,发生含Li水溶液FS中的 Li^+ 向电解质膜2中移动的下式(3)的反应、电解质膜2中的 Li^+ 向 ^6Li 回收用水溶液ES移动的下式(4)的反应。另外,在各式中,将电解质膜2(electrolyte)所含有的 Li^+ 表示为 $\text{Li}^+(\text{electrolyte})$ 。

[化学式1]



[0006] 关于电解质膜2中的 Li^+ 从供给槽11侧向回收槽12侧的移动,如上所述, $^6\text{Li}^+$ 的每单位时间的移动量比 $^7\text{Li}^+$ 多。该情况在刚开始运行(开始电压施加)的短时间内特别显著,因此,通过将开关元件105s等与电源151相连接,间歇地施加电压并交替重复短时间的电压施加和停止,能够有效地浓缩 ^6Li (专利文献4、非专利文献1)。

现有技术文献

专利文献

[0007] 专利文献1:日本发明专利授权公报特许第5429658号

专利文献2:日本发明专利授权公报特许第6233877号

专利文献3:日本发明专利公开公报特开2019-141807号

专利文献4:日本发明专利公开公报特开2019-141808号

专利文献5:国际公开第2023/027190号

非专利文献

[0008] 非专利文献1:Shunsuke Honda,Kiyoto Shin-mura,Kazuya Sasaki,“Lithium isotope enrichment by electrochemical pumping using solid lithium electrolytes”,Journal of the Ceramic Society of Japan,Volume 126,Issue 5,pp 331-335,May 2018

发明内容

[发明所要解决的技术问题]

[0009] 专利文献4等所记载的方法为了增大同位素分离系数,还存在进一步改良的余地。

[0010] 本发明是考虑上述问题点而完成的,其要解决的技术问题在于,提供一种基于电渗析法的效率更高的锂同位素浓缩装置、多级式锂同位素浓缩装置和锂同位素浓缩方法。

[用于解决技术问题的技术方案]

[0011] 本发明人等深入研究基于电渗析法的锂同位素浓缩,其结果,发现为了使 Li^+ 在电解质中移动而给与的能量越小,则同位素分离系数越大,因此想到将该能量减小到最小。

[0012] 即,本发明所涉及的锂同位素浓缩装置构成为,具有锂离子传导性电解质膜、处理槽、第1电极、第2电极、第3电极和电源,其中,所述处理槽被所述锂离子传导性电解质膜分隔成第1槽和第2槽;所述第1电极设置于所述第1槽和所述第2槽中的一方的槽内;所述第2电极为多孔结构,与所述锂离子传导性电解质膜的另一方的槽侧的表面接触设置;所述第3电极在所述另一方的槽内,在所述锂离子传导性电解质膜的相反侧与所述第2电极分离设置;所述电源以所述第1槽侧为正,对所述第1电极和所述第2电极施加相对于所述第3电极相同的电压,通过所述第2槽从收容于所述第1槽中的以锂离子的状态含有 ^6Li 和 ^7Li 的水溶液中回收含有 ^6Li 的同位素比高于所述水溶液的锂离子的水溶液。

[0013] 本发明所涉及的多级式锂同位素浓缩装置构成为,将2台以上所述锂同位素浓缩装置以所述处理槽一体化的方式连接而成,所述锂同位素浓缩装置各自的锂离子传导性电解质膜彼此分离配置,以将一体化的所述处理槽分隔成3个槽以上,相邻的2台所述锂同位素浓缩装置中的一方的所述第2槽兼作另一方的所述第1槽。

[0014] 另外,本发明所涉及的另一多级式锂同位素浓缩装置构成为,在所述的锂同位素浓缩装置中,所述第1电极设置在所述第1槽内,所述第3电极设置在所述第2槽内,并且,所

述锂离子传导性电解质膜设置有2个以上,将所述处理槽按所述第1槽、1个以上的中间槽、所述第2槽的顺序分隔成3个槽以上,所述第2电极与分隔所述第1槽及其相邻的所述中间槽的所述锂离子传导性电解质膜接触设置。

[0015] 本发明所涉及的锂同位素浓缩方法为,在由锂离子传导性电解质膜分隔成第1槽和第2槽的处理槽中,通过所述第2槽从收容在所述第1槽中的以锂离子的状态含有 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的水溶液中回收含有 ${}^6\text{Li}$ 的同位素比高于所述水溶液的锂离子的水溶液的方法。并且,在本发明所涉及的锂同位素浓缩方法中,对第1电极和第2电极施加相对于第3电极相同的电压,其中,所述第1电极设置于所述第1槽和所述第2槽中的一方的槽内;所述第2电极为多孔结构,与所述锂离子传导性电解质膜的另一方的槽侧的表面接触设置;所述第3电极在所述另一方的槽内,在所述锂离子传导性电解质膜的相反侧与所述第2电极分离设置。

发明效果

[0016] 根据本发明所涉及的锂同位素浓缩装置和锂同位素浓缩方法,能够安全且高效地回收 ${}^6\text{Li}$ 的同位素比更高的水溶液。并且,根据本发明所涉及的多级式锂同位素浓缩装置,能够进一步提高 ${}^6\text{Li}$ 的同位素比。

附图说明

[0017] 图1是说明本发明第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图2是用于说明本发明第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法中的锂离子的电渗析的、图1所示的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图3是用于说明本发明第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法的、图1所示的锂同位素浓缩装置的电路图。

图4A是用于说明锂离子的电渗析中的初始状态的锂离子的行为的、图1所示的锂同位素浓缩装置的主要部分放大图。

图4B是用于说明锂离子的电渗析中的刚开始移动后的锂离子的行为的、图1所示的锂同位素浓缩装置的主要部分放大图。

图4C是用于说明锂离子的电渗析中的移动中的锂离子的行为的、图1所示的锂同位素浓缩装置的主要部分放大图。

图5是用于说明电解质中的离子传导的模型。

图6是用于说明基于模拟的、锂离子的电渗析中的每单位时间的移动量和同位素比的施加电压依赖性的曲线图。

图7是用于说明本发明第1实施方式的变形例所涉及的同位素浓缩装置的结构和锂同位素浓缩方法中的锂离子的电渗析的概略图。

图8是用于说明本发明第1实施方式的变形例所涉及的作为锂同位素浓缩装置的多级式锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图9是用于说明本发明第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图10是用于说明本发明第2实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图11是用于说明锂同位素浓缩方法中的锂离子的电渗析的、图10所示的锂同位素

浓缩装置的概略图。

图12是用于说明本发明第2实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图13是用于说明锂同位素浓缩方法中的锂离子的电渗析的、图12所示的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图14是用于说明本发明第2实施方式的第2变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图15是用于说明锂同位素浓缩方法中的锂离子的电渗析的、图14所示的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图16是用于说明本发明第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图17是用于说明本发明第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法中的施加电压的推移的时序图(time chart)。

图18是用于说明本发明第3实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图19A是用于说明基于图18所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图19B是用于说明基于图18所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图20是用于说明本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图21是用于说明本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩方法中的施加电压的推移的时序图。

图22是用于说明本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩方法的、图20所示的锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图23是用于说明锂离子的电渗析中的锂离子移动停止后的行为的、图20所示的锂同位素浓缩装置的主要部分放大图。

图24是用于说明本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的另一结构概略图。

图25是用于说明本发明第3实施方式的第2变形例所涉及的锂同位素浓缩方法中的施加电压的推移的时序图。

图26是用于说明本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图27A是用于说明基于图26所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图27B是用于说明基于图26所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图28是用于说明本发明第2实施方式的第2变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置的结构概略图。

图29A是用于说明基于图28所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图29B是用于说明基于图28所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图29C是用于说明基于图28所示的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法的概略图。

图30是表示实施例和比较例所涉及的锂离子的移动量和锂的同位素分离系数的曲线图。

图31是用于说明基于电渗析法的现有技术的锂同位素浓缩方法的锂同位素浓缩装置的概略图。

具体实施方式

[0018] 参照附图对本发明所涉及的锂同位素浓缩装置、多级式锂同位素浓缩装置、和用于实施锂同位素浓缩方法的方式(实施方式)进行说明。在附图中,为了使说明明确,有时夸张表示特定的结构要素的大小等,另外,有时简化形状。另外,在各实施方式的说明中,对与之前的实施方式相同的结构要素标注相同的附图标记,适宜地省略说明。

[0019] (第1实施方式)

(锂同位素浓缩装置)

如图1所示,本发明第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1具有处理槽7、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)2、第1电极31、第2电极32、第3电极33、电源51和搅拌器(循环机构)8。处理槽7被电解质膜分隔成用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11、和用于收容⁶Li回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这两个槽。第1电极31设置在供给槽11内。第2电极32具有多孔结构,且覆盖电解质膜2的回收槽12侧的表面而设置。第3电极33在回收槽12内,与电解质膜2及第2电极32分离设置。电源51的正(+)极连接于第1电极31和第2电极32,负(-)极连接于第3电极33。搅拌器8使供给槽11内的含Li水溶液FS、回收槽12内的⁶Li回收用水溶液ES分别循环。下面,对构成本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的结构要素进行说明。

[0020] 处理槽7由即使与含Li水溶液FS和⁶Li回收用水溶液ES相接触也不会发生腐蚀等变质的材料制成。并且,处理槽7的形状等并不特别地限定,只要具有与所需的处理能力对应的容积即可。

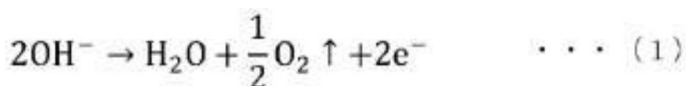
[0021] 电解质膜2是具有锂离子传导性的电解质,优选为不传导电子e⁻。并且,在含Li水溶液FS含有Li⁺以外的金属离子的情况下,电解质膜2优选为不传导该金属离子。更优选为,电解质膜2是具有这些性质的陶瓷制的电解质。具体而言,能够举出锂镧钛氧化物(La_{2/3-x}Li_xTiO₃,还称为LLTO)等。这种电解质膜2按一定的比例具有晶格缺陷,并且由于该晶格缺陷位的尺寸小,因此,不传导直径比Li⁺大的金属离子。例如,在LLTO等具有钙钛矿(ABO₃)结构(A=Li、La、或者空位、B=Ti)的固体电解质中,在一部分A位具有空位(A位缺陷)。并且,如在后述的锂同位素浓缩方法中说明的那样,Li⁺潜入A位缺陷,Li⁺在附近的A位缺陷彼此之间移动。下面,将A位点等Li能够存在的位点称为Li位,将具有空位的Li位称为Li位缺陷。

[0022] 第1电极31和第2电极32是为了当使Li⁺在电解质膜2中移动时使电解质膜2的两个

表面间为相同电位而设置。第3电极33和第1电极31成一对,是用于对含Li水溶液FS施加相对于⁶Li回收用水溶液ES为正的电压,并且在⁶Li回收用水溶液ES中形成比电解质膜2的表面(下面,适宜地称为背面。)低的电位的电极。为此,第1电极31设置在供给槽11内。第2电极32与电解质膜2的回收槽12侧的表面(背面)接触设置。第3电极33在回收槽12内,以不与电解质膜2和第2电极32接触的方式配置。

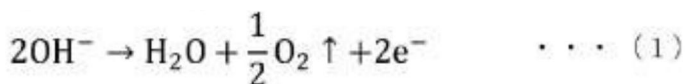
[0023] 第1电极31设置在供给槽11内,如作为一例而在图1中所示的那样,能够与电解质膜2的供给槽11侧的面(下面适宜地称为表面。)分离配置,且含Li水溶液FS能够与电解质膜2的整个表面接触。优选为这种第1电极31呈水溶液能通过的网状等形状,以增大与含Li水溶液FS的接触面积,并且在供给槽11内与电解质膜2的表面接触的含Li水溶液FS能不断更换。第1电极31由具有电子传导性,且即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且,优选对下式(1)的反应具有催化活性的材料。作为这样的电极材料,第1电极31例如优选为铂(Pt)。或者,第1电极31还能够使用碳(C),更优选使其表面承载作为催化剂发挥作用的Pt的微粒。

[化学式2]



[0024] 第2电极32与电解质膜2的背面接触设置,对电解质膜2的大范围施加电压,另一方面,具有网状等多孔结构,以使⁶Li回收用水溶液ES与电解质膜2的背面的足够的面积相接触。第2电极32由具有电子传导性,且即使在因反应进行而变为含有Li⁺的⁶Li回收用水溶液ES中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且,优选对下式(1)的反应和下式(4)的反应具有催化活性的材料。第2电极32还优选容易加工成上述形状的材料。作为这种电极材料,第2电极32例如优选为铂(Pt)。另外,在各式中,将电解质膜2(electrolyte)所含有的Li⁺表示为Li⁺(electrolyte)。下式(4)表示电解质膜2中的Li⁺向水溶液(⁶Li回收用水溶液ES)移动的反应。

[化学式3]



[0025] 第3电极33在回收槽12内,以与电解质膜2和第2电极32不接触的方式来配置,优选与第2电极32平行地配置。并且,如后述那样,第3电极33优选以不会发生短路的程度接近第2电极32而配置,以使在⁶Li回收用水溶液ES中产生的电场E1(参照图2)相对于施加在其与第2电极32之间的电压V1更强。另外,第3电极33优选为水溶液能通过的网状等形状,以增大与⁶Li回收用水溶液ES的接触面积,并且在回收槽12内与电解质膜2的背面(第2电极32)接触的⁶Li回收用水溶液ES能不断更换。第3电极33与第2电极32同样,由具有电子传导性,且即使在⁶Li回收用水溶液ES中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且优选对下式(2)的反应具有催化活性的材料。或者,第3电极33还能够使用在比发生下式(2)的反應的电位低的位置下稳定的碳(C)、铜(Cu)、或者不锈钢,更优选为使这些表面承载作为催化剂发挥作用的Pt的微粒。

[化学式4]



[0026] 第1电极31也可以与电解质膜2的表面接触设置(参照图20所示的第3实施方式的变形例的第1电极31B)。这种第1电极31与第2电极32同样,具有网状等多孔结构,以对电解质膜2的大范围施加电压,另一方面使含Li水溶液FS与电解质膜2的表面的足够的面积接触。第1电极31优选采用除了上述式(1)的反应以外,还对下式(3)的反应具有催化活性的材料,另外,优选容易加工成上述形状的材料。另外,下式(3)表示水溶液(含Li水溶液FS)的 Li^+ 向电解质膜2中移动的反应。

[化学式5]



[0027] 电源51是直流电源,以供给槽11侧为正,向第1电极31和第2电极32施加相对于第3电极33极性和大小相同的电压。在本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1中,电源51的正极连接于第1电极31和第2电极32,负极连接于第3电极33,对第1电极31和第2电极32施加相对于第3电极33为正的电压V1(电压+V1)。

[0028] 搅拌器8是以下这样的装置:在运行过程中,使供给槽11内的含Li水溶液FS进行循环,以使与第1电极31和电解质膜2的表面接触的含Li水溶液FS能不断更换,另外,使回收槽12内的 ^6Li 回收用水溶液ES进行循环,以使与第2电极32(电解质膜2的背面)和第3电极33接触的 ^6Li 回收用水溶液ES能不断更换。搅拌器8也可以根据需要而设置,仅使含Li水溶液FS或者 ^6Li 回收用水溶液ES中的一方进行循环。搅拌器8能够适用公知的装置,例如如图1所示,构成为通过马达使浸渍在水溶液FS、ES中的螺杆旋转。或者,也可以分别对槽11、12设置导入口和导出口且与设置在处理槽7的外部的循环槽相连接,分别通过泵来使水溶液FS、ES进行循环。

[0029] 含Li水溶液FS是供给Li的Li源,是含有 ^7Li 和 ^6Li 的阳离子 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 的水溶液,例如是氢氧化锂(LiOH)水溶液,至少在锂同位素浓缩装置1开始运行时按天然丰度含有 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 。另外,优选为含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度更高,更优选为在锂同位素浓缩装置1开始运行时,含Li水溶液FS是 Li^+ 的饱和水溶液或者过饱和水溶液。 ^6Li 回收用水溶液ES是用于收容从含Li水溶液FS回收到的锂离子 Li^+ 、尤其是 ^6Li 同位素比至少比含Li水溶液FS高的 Li^+ 的水溶液,在锂同位素浓缩装置1开始运行时, ^6Li 回收用水溶液ES例如是纯水。另外,在本说明书中,在不彼此区分的情况下, ^7Li 和 ^6Li ($^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$)称为Li(Li^+)。

[0030] 锂同位素浓缩装置1还可以具有通过含Li水溶液FS或者 ^6Li 回收用水溶液ES来冷却电解质膜2的冷却装置,以将电解质膜2维持在规定温度。冷却装置能够适用冷却液体的公知的装置,优选具有温度调节功能。冷却装置例如是投入式(浸渍式),制冷剂流通的管(制冷剂管)浸渍设置在回收槽12内的 ^6Li 回收用水溶液ES中。冷却装置只要能使电解质膜2成为规定的温度即可,无需使含Li水溶液FS和 ^6Li 回收用水溶液ES为均匀的液体温度。但是,也可以根据处理槽7的容积等设置搅拌装置。冷却装置的制冷剂管与处理槽7同样,由即使与含Li水溶液FS或 ^6Li 回收用水溶液ES接触也不会发生腐蚀等变质的材料制成,形状没有特别地规定。例如为了高效地冷却电解质膜2,制冷剂管按照板状的电解质膜2的尺寸呈面状弯曲设置,且在附近以与电解质膜2的大面积相对的方式来设置。另外,也可以根据电解质膜2的厚度等,将制冷剂管投入供给槽11和回收槽12的双方。另外,冷却装置也可以构成为,使处理槽7为双层结构(夹套罐),制冷剂在其内部(夹套部)流通。或者,也可以构成

为,通过泵使含Li水溶液FS或者 ^6Li 回收用水溶液ES向处理槽7的外部循环且通过换热器进行冷却。

[0031] 在后面对电解质膜2的温度详细进行叙述,但为 30°C 以下,且为了使水溶液FS、ES不冻结,例如在锂同位素浓缩装置1开始运行(开始电渗析)时 ^6Li 回收用水溶液ES为纯水的情况下,电解质膜2的温度为 0°C 以上。关于电解质膜2的温度,能够测定含Li水溶液FS或者 ^6Li 回收用水溶液ES的液体温度作为替代。

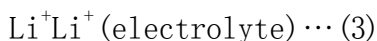
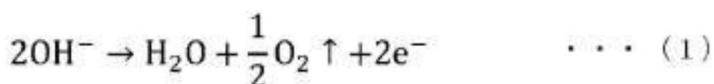
[0032] 锂同位素浓缩装置1还可以具有液面传感器等,以感测运行过程中的含Li水溶液FS、 ^6Li 回收用水溶液ES的量的变动。另外,为了防止空气中的二氧化碳(CO_2)意外地溶解于水溶液FS、ES而使碳酸锂(Li_2CO_3)析出,锂同位素浓缩装置1优选构成为不使含Li水溶液FS、 ^6Li 回收用水溶液ES暴露在空气中。另外,在安全方面,锂同位素浓缩装置1优选具有排气机构,以排出由于运行而产生的(基于式(1)、式(2)的反应的) H_2 和 O_2 ,以使 H_2 和 O_2 不会充满内部。

[0033] (锂同位素浓缩方法)

本发明所涉及的锂同位素浓缩方法是一种在由电解质膜2分隔成供给槽11和回收槽12的处理槽7中,由回收槽12从收容于供给槽11的含Li水溶液FS中回收 ^6Li 回收用水溶液ES的方法。在本发明的第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法中,对设置在供给槽11内的第1电极31和设置在电解质膜2的背面的第2电极32施加相对于在回收槽12内与电解质膜2和第2电极32分离设置的第3电极33为正的电压V1。首先,参照图2,对基于第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的锂离子的电渗析进行说明。在图2所示的锂同位素浓缩装置1中省略搅拌器8。

[0034] 如图2所示,在锂同位素浓缩装置1中,电源51对彼此短路的第1电极31和第2电极32施加相对于第3电极33为正的电压V1(电压+V1)。于是,在供给槽11中发生以下反应。在第1电极31附近,含Li水溶液FS中的氢氧根离子(OH^-)发生下式(1)的反应,向第1电极31释放电子 e^- ,产生水(H_2O)和氧气(O_2), OH^- 减少。在含Li水溶液FS中,伴随着 OH^- 减少,为了补偿电荷的不均衡,试图发生 Li^+ 溶解于电解质膜2的下式(3)的反应, Li^+ 向电解质膜2的表面附近移动。其结果,产生电解质膜2的表面附近的 Li^+ 浓度比 ^6Li 回收用水溶液ES中的电解质膜2的背面附近的 Li^+ 浓度高的浓度梯度。由于该浓度梯度、即电解质膜2的表面附近和背面附近各自的 Li^+ 的化学势差,并且为了补偿上述的电荷的不均衡,发生下式(3)的反应, Li^+ 在电解质膜2中的表面侧的部分(表层)高浓度化。

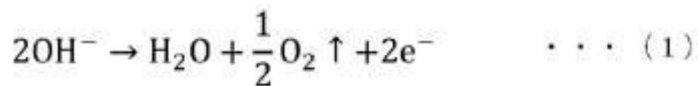
[化学式6]



[0035] 另一方面,在回收槽12中,通过施加电压+V1,如灰色的粗箭头所示,在 ^6Li 回收用水溶液ES中产生从第2电极32到第3电极33的电场E1(电场+E1),另外,发生以下反应。由于上述的电解质膜2的表层或表面附近与背面附近之间的 Li^+ 的化学势差,在电解质膜2的背面附近发生电解质膜2中的 Li^+ 向 ^6Li 回收用水溶液ES移动的下式(4)的反应。并且,在该背面附近即第2电极32的附近, ^6Li 回收用水溶液ES中的 OH^- 发生下式(1)的反应,向第2电极32释放电子 e^- ,产生 H_2O 和 O_2 。另外,在第3电极33的附近,通过 ^6Li 回收用水溶液ES的 H_2O 被供给电

子 e^- ,发生下式(2)的反应,产生氢气(H_2)和 OH^- 。为了补偿由于第2电极32附近的 Li^+ 的增加和 OH^- 的减少、以及第3电极33附近的 OH^- 的增加导致的电荷的不均衡,电解质膜2的背面附近的 Li^+ 沿着在第2电极32即电解质膜2的背面与第3电极33之间产生的电场+E1,向第3电极33附近移动。其结果,在电解质膜2的背面附近 Li^+ 浓度低的状态持续,维持 Li^+ 相对于电解质膜2的表层或表面附近的化学势差。

[化学式7]



[0036] 通过一系列的反应,含Li水溶液FS、 ^6Li 回收用水溶液ES和电解质膜2分别保持电荷的均衡。另外,在这一系列的反应中,含Li水溶液FS和 ^6Li 回收用水溶液ES相加的整体的电荷补偿通过第3电极33附近的式(2)的反应(H_2 的产生)的反应量和电极31、32各自附近的式(1)的反应(O_2 的产生)的反应量来维持。含Li水溶液FS中的 O_2 产生量(第1电极31附近的式(1)的反应的反应量)相当于在电解质膜2中移动的 Li^+ 的量(式(3)的反应和式(4)的反应的各反应量)。并且,在电解质膜2中移动的 Li^+ 的量(Li^+ 移动量)是在第3电极33附近(^6Li 回收用水溶液ES)的 H_2 产生量以下,相当于 H_2 产生量与第2电极32附近的 O_2 产生量的差。

[0037] 据此,电压V1为发生水的电解反应的电压以上,并且在含Li水溶液FS和 ^6Li 回收用水溶液ES为相同的pH(氢离子浓度)的情况下为+1.229V(25°C)以上。实际上,根据决定电极31、32、33各自的电极反应过电压的电极性能等,电压V1需要设定为比作为理论电压的1.229V大几百mV的值以上。另外,含Li水溶液FS相对于 ^6Li 回收用水溶液ES,其pH越高,则发生水的电解反应的电压越低。与此相反,含Li水溶液FS相对于 ^6Li 回收用水溶液ES,其pH越低,则发生水的电解反应的电压越高,因此,需要将电压V1设定得较大。

[0038] 另外,第2电极32与第3电极33之间的电场E1越强,则在 ^6Li 回收用水溶液ES中使 Li^+ 越远离电解质膜2,越增大电解质膜2的两表面间的化学势差。如果电解质膜2的两表面间的化学势差不足,则在第1电极31附近即在含Li水溶液FS中难以发生式(1)的反应,仅在第2电极32附近发生式(1)的反应。因此,优选以不会发生短路的程度将第3电极33与第2电极32之间的间隔配置得短,另外,如后述那样,优选为电压V1大到某种程度。

[0039] 在此,用符号“ FS_E ”来表示含Li水溶液FS的被第1电极31和电解质膜2夹着的部分的水溶液,用符号“ ES_E ”来表示 ^6Li 回收用水溶液ES的被第2电极32和第3电极33夹着的部分的水溶液。如图3所示,本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1包括将电源51和 ^6Li 回收用水溶液 ES_E 呈环状连接的闭合电路,通过电源51,如灰色的箭头所示,电流I1、I2逆时针流动。锂同位素浓缩装置1还包括从电源51的正极分支出,且依次串联连接含Li水溶液 FS_E 、电解质膜2的闭合电路,如灰色的虚线箭头所示,从电流I1流出相对于电流I2分支出的电流I3($I1 = I2 + I3$)。将电解质膜2的电阻(Li^+ 的移动电阻)表示为 R_{EL} ,将含Li水溶液 FS_E 的电阻(第1电极31、电解质膜2间的电阻)表示为 R_{FS} ,将 ^6Li 回收用水溶液 ES_E 的电阻(第2电极32、第3电极33间的电阻)表示为 R_{ES} 。锂同位素浓缩装置1还包括基于第1电极31中的式(1)的反应(O_2 产生)的反应电阻 R_{Ox1} 、基于第2电极32中的式(1)的反应(O_2 产生)的反应电阻 R_{Ox2} 、基于第3电极33中的式(2)的反应(H_2 产生)的反应电阻 R_{Red} 。于是,构成锂同位素浓缩装置1的电路用

下式(5)表示。另外,在电解质膜2中,在不表现出电子传输性的情况下, Li^+ 代替电子 e^- 而向相反方向(与电流I3相同的方向)移动。另外,在水溶液FS、ES中,代替一部分电子 e^- ,分别移动有 OH^- 、和朝向相反方向的 Li^+ 、 H^+ 。

$$V1 - (R_{\text{ES}} + R_{\text{Red}}) I1 = R_{\text{Ox2}} I2 = (R_{\text{Ox1}} + R_{\text{FS}} + R_{\text{EL}}) I3 \cdots (5)$$

[0040] 在锂同位素浓缩装置1中,为了提高生产率,优选每单位时间在电解质膜2中流动的 Li^+ 的量(Li^+ 迁移率)多、即电流I3大,因此,优选电解质膜2的电阻 R_{EL} 低。电解质膜2的电阻 R_{EL} 取决于与该电解质膜2所接触的水溶液FS、ES的 Li^+ 浓度处于平衡状态的Li位的缺陷浓度,因此,电解质膜2的两表面间的 Li^+ 浓度梯度越大则电解质膜2的电阻 R_{EL} 变得越低。因此,优选增强电场E1以降低电解质膜2的背面附近的 Li^+ 浓度。但是,当为了增强电场E1而增大电压V1时,电流I1和电流I2均变大。电流I2越大,则第2电极32附近的 O_2 产生量变得越多,能量效率降低。因此,例如,优选以Li的每单位回收量的能耗在允许范围内且 Li^+ 迁移率变得更高的方式来设定电压V1。

[0041] 并且,为了使电流I3相对于电压V1的大小变得更大,优选以电阻 R_{FS} 、 R_{ES} 、 R_{Ox1} 、 R_{Red} 变低的方式进行设计。因此,第1电极31和第3电极33优选为浸渍在水溶液FS、ES中的面积较大,以使反应电阻 R_{Ox1} 、 R_{Red} 降低,且优选使用式(1)的反应、式(2)的反应的催化活性大的材料。另外,如上所述,优选以不会短路的程度将第2电极32和第3电极33的间隔配置得较短,从而增强电场E1且降低电阻 R_{ES} 。同样,优选将第1电极31和电解质膜2的间隔配置得较短,由此降低电阻 R_{FS} 。另外,第1电极31可以作为多孔结构而与电解质膜2的表面相接触,且能够使电阻 R_{FS} 为最小(0),但由于与含Li水溶液FS的接触面积减少,因此反应电阻 R_{Ox1} 变高。并且,电解质膜2的表面的与含Li水溶液FS的接触面积减少,因此电阻 R_{EL} 变高。因此,优选以不会妨碍电解质膜2的表面与含Li水溶液FS相接触的程度,将第1电极31接近配置。

[0042] 参照图4A~4C对 Li^+ 透过电解质膜2时的行为详细进行说明。图4A~4C是锂同位素浓缩装置1的电解质膜2附近的放大剖面图,第2电极32与电解质膜2的背面局部接触。另外,对于水溶液FS、ES,仅将所含有的 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 分别用○包围表示。

[0043] 当未施加电压时,如图4A所示, $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 漂浮在含Li水溶液FS中,交替重复向电解质膜2的表面吸附和从电解质膜2的表面分离,在电解质膜2中在Li位静止。由该状态,如图4B所示,对第1电极31和第2电极32施加为正的、对第3电极33施加为负的电压V1(电压+V1)。另外,图中,在○中用+表示正的电荷,在○中用-表示负的电荷。于是,作为下式(3)的反应,含Li水溶液FS中的 Li^+ ($^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$)想要溶解于电解质膜2。此时,电解质膜2的表面上的吸附在Li位缺陷附近的 Li^+ 潜入该Li位缺陷。另外,作为下式(4)的反应,电解质膜2中的 Li^+ 试图向 ^6Li 回收用水溶液ES移动,背面上的Li位的 Li^+ 向 ^6Li 回收用水溶液ES移动。并且如上所述,通过对第2电极32-第3电极33间施加电压V1,如图4C所示,在 ^6Li 回收用水溶液ES中,电解质膜2附近的 Li^+ 与电解质膜2分离且通过静电引力被吸引到第3电极33。

[化学式8]



[0044] 另外,由于存在 ^6Li 回收用水溶液ES的电解质膜2背面附近的 Li^+ 浓度比含Li水溶液FS即电解质膜2的表面附近低的浓度梯度,因此, Li^+ 在电解质膜2中想要从表面侧向背面侧移动。详细而言,通过式(4)的反应,电解质膜2的深部侧(表面侧)附近的Li位的 Li^+ 向电解

质膜2的背面的空的Li位缺陷跳跃(hopping)。并且, Li^+ 从其表面侧附近的Li位向通过 Li^+ 跳跃而空出的Li位缺陷跳跃。换言之, 从含Li水溶液FS潜入电解质膜2的表面的Li位缺陷的 Li^+ 向深部侧(背面侧)附近的Li位缺陷跳跃, 然后进一步向背面侧附近的Li位缺陷跳跃。这样, Li^+ 反复从电解质膜2的Li位缺陷向其附近的Li位缺陷移动, 最终, 作为所述式(4)的反应, 如图4C所示, 从背面的Li位向 ^6Li 回收用水溶液ES中移动。

[0045] 并且, 在电解质膜2的背面, 如上所述, 通过在第2电极32-第3电极33之间施加电压 V_1 , 背面的Li吸附位的 Li^+ 通过静电斥力从第2电极32即电解质膜2的背面分离, 促进背面的Li位缺陷的空出。另一方面, 在电解质膜2的表面, 潜入表面的Li位缺陷或者吸附在其附近的 Li^+ 向电解质膜2的深部移动, 据此, 吸附在附近的另一 Li^+ 进一步进行移动而潜入空出的Li位缺陷, 或者从含Li水溶液FS中吸附新的 Li^+ , 这些 Li^+ 同样地在电解质膜2中移动。并且, 通过 Li^+ 在电解质膜2中移动, Li位缺陷被 Li^+ 填充或者再次空出, 因此, 通过在电解质膜2的表面新产生的Li位缺陷, 吸附于表面的 Li^+ 能够开始向背面侧移动。

[0046] 参照图5对 Li^+ 在电解质膜2中的位间移动(跳跃)更详细地进行说明。图5是用于说明电解质中的离子传导的模型, x 表示电解质膜2的厚度方向的位置, E_p 表示势能(potential energy)。在电解质膜2中, Li^+ ($^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$) 在势能极小的Li位稳定地存在, 但附近的Li位为空位(用虚线的○表示), 当接收到活化能 E_a 以上的能量时, 能够跳过(跳跃)位间的能垒 E_m 而向该位缺陷移动 ($E_a = E_p/2 + E_m$ 、 E_p : 缺陷生成能量)。另外, 能够假定离子在势能极小的位置以频率 Γ_0 进行热振动, 从而离子能够以与该频率(频率因子) Γ_0 对应的频率(跳跃速率 Γ) 进行跳跃。频率 Γ_0 与离子的质量的平方根成反比。 ^6Li 的质量较小, 为 ^7Li 的6/7倍, 因此, ^6Li 的频率 Γ_0 为 ^7Li 的 $(\sqrt{7/6})$ 倍, 细节如后述那样, ^6Li 在电解质膜2中的平均移动速度比 ^7Li 快 $(\sqrt{7/6})$ 倍。另外, 例如, 针对电解质膜2的某一Li位缺陷, 在附近的等距离的两个部位分别存在 $^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$ 的情况下, 则推测 $^6\text{Li}^+$ 优先跳跃到该Li位缺陷。

[0047] 另外, 电解质膜2的Li位的、即基态的 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 的势能提高零点振动 $h\omega_L$ 相应的量。零点振动 $h\omega_L$ 取决于同位素, 且 $^6\text{Li}^+$ 的零点振动 $h\omega_L$ 比 $^7\text{Li}^+$ 大。同样, 即使在激发态下, $^6\text{Li}^+$ 的零点振动 $h\omega_s$ 也更大。因此, 质量比 $^7\text{Li}^+$ 小的 $^6\text{Li}^+$ 在基态和激发态下的考虑到零点振动 $h\omega_L$ 、 $h\omega_s$ 的势能都高。但是, 对于 $^6\text{Li}^+$ 来说, 这些激发态和基态的势能差即能垒 E_m 小 ($E_m(^7\text{Li}^+) > E_m(^6\text{Li}^+)$), 即活化能 E_a 小。其结果, $^6\text{Li}^+$ 即使接收到的能量比 $^7\text{Li}^+$ 小也能跳跃。相对于所接收到的能量中的活化能 E_a 的剩余越多, 则 Li^+ 的迁移率 μ 越增加。

[0048] 另外, $^6\text{Li}^+$ 接收到比 $^7\text{Li}^+$ 小的能量且相对于活化能 E_a 的剩余能量相同, 且此时, $^6\text{Li}^+$ 的迁移率 μ 高出频率 Γ_0 比对应的量。在此, 图6表示, 设接收到的能量为对电解质膜2的两表面间施加的施加电压的情况下, 基于模拟的每单位时间的 $^6\text{Li}^+$ 、 $^7\text{Li}^+$ 移动量及移动 Li^+ 的同位素比的施加电压依赖性。模拟使用正态分布来近似按照麦克斯韦-玻尔兹曼分布的活化能 E_a 的分布。详细而言, 分别针对 $^6\text{Li}^+$ 、 $^7\text{Li}^+$, 按照接收到的能量, 根据设活化能 E_a 为平均值的正态分布的概率密度来计算超过活化能 E_a (设 $^6\text{Li}^+ < ^7\text{Li}^+$) 的 Li^+ 的比例, 将其累积值乘以频率 Γ_0 比作为迁移率 μ 的相对值。为了简化模拟, 设移动前的 $^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$ 的丰度比为1:1来计算同位素比。

[0049] 如图6所示, $^6\text{Li}^+$ 、 $^7\text{Li}^+$ 的迁移率随着施加电压变大而分别从0开始呈S曲线状增加, 但与 $^7\text{Li}^+$ 相比, 活化能 E_a 小的 $^6\text{Li}^+$ 向电压小的一侧偏移变化, 另外, 比 $^7\text{Li}^+$ 高出频率 Γ_0 比对应的量。另外, 图6的 $\lim \mu$ 表示每单位时间的 $^6\text{Li}^+$ 移动量的极限。因此, 施加电压即所接收

到的能量使 ${}^6\text{Li}^+$ 在电解质膜2中移动的范围越小,则 ${}^6\text{Li}^+$ 相对于 ${}^7\text{Li}^+$ 移动得越多。并且,当能量增大而 ${}^6\text{Li}^+$ 、 ${}^7\text{Li}^+$ 的迁移率分别收敛时,彼此的差异变小,同位素比收敛于 $(\sqrt{7/6})/(1+\sqrt{7/6})$ 。

[0050] 另外,离子迁移率 μ 与离子的扩散系数D具有下式(6)的关系(T:温度(K),k:波尔兹曼常数)。如由下式(7)所示,扩散系数D与跳跃速率 Γ 呈正比(a:位点间的平均距离(跳跃长度)、 n_c :载流子密度、f:由离子及其周围决定的相关效应系数、d:扩散场的尺寸)。另外,如下式(8)所示,式(7)的频率因子 Γ_0 与温度T成正比,另外, $(Z_s^{\text{vib}}/Z_l^{\text{vib}})$ 与质量数m的平方根成反比,因此,频率因子 Γ_0 与质量数m的平方根成反比(h:普朗克常数、 Z_s^{vib} :鞍点处的声子分布函数、 Z_l^{vib} :初始状态下的声子分布函数、 C_1 :常数)。根据式(7)和式(8),扩散系数D由下式(9)表示。并且,根据式(6)和式(9),离子迁移率 μ 由下式(10)表示(C_2 :常数)。如式(10)所示,与 ${}^7\text{Li}^+$ 相比,质量数m和活化能 E_a 小的 ${}^6\text{Li}^+$ 的离子迁移率 μ 更高。

[数学公式1]

$$kT\mu = D \cdots (6)$$

$$D = \frac{a^2 n_c f}{2d} \Gamma = \frac{a^2 n_c f}{2d} \Gamma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \cdots (7)$$

$$\Gamma_0 = \frac{kT Z_s^{\text{vib}}}{h Z_l^{\text{vib}}} = \frac{kT C_1}{h \sqrt{m}} \cdots (8)$$

$$D = \frac{a^2 n_c f}{2d} \frac{kT C_1}{h \sqrt{m}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \cdots (9)$$

$$\mu = \frac{D}{kT} = \frac{a^2 n_c f}{2dh} \frac{C_1}{\sqrt{m}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) = \frac{C_2}{\sqrt{m}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \cdots (10)$$

[0051] 因此,在本发明所涉及的锂同位素浓缩方法中,通过由第2电极32-第3电极33间的施加电压+V1产生的电场+E1使电解质膜2的背面附近的 Li^+ 浓度降低,在电解质膜2的背面与表面附近之间形成 Li^+ 浓度梯度,另外,通过使第1电极31与第2电极32短路来使电解质膜2的两表面间的电位差为0,仅通过化学势差使 Li^+ 在电解质膜2中移动。因此,与图6所示的通过对电解质膜2的两表面间施加电压且利用电化学势差来使 Li^+ 移动的现有技术的锂同位素浓缩方法相比较, ${}^6\text{Li}^+$ 、 ${}^7\text{Li}^+$ 接收到的能量小,其结果, Li^+ 的每单位时间的移动量少,但 ${}^6\text{Li}^+$ 比 ${}^7\text{Li}^+$ 移动得多。

[0052] 在本发明所涉及的锂同位素浓缩方法中,作为 Li^+ 移动的上游侧的含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度越高,则 Li^+ 迁移率越高,其结果,能够提高 ${}^6\text{Li}$ 浓缩速度。因此,含Li水溶液FS优选具有更高的 Li^+ 浓度,更优选是 Li^+ 的饱和水溶液或过饱和水溶液。但是,随着运行时间的经过,含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度降低。因此,例如,优选每当经过规定的运行施加时间,或者一旦含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度降低而低于规定值,则更换供给槽11的含Li水溶液FS,更优选在运行过程中始终使含Li水溶液FS与处理槽7的外部进行循环。并且,通过这样更换含Li水溶液FS,伴随着 Li^+ 的移动而残留在含Li水溶液FS中的 Li^+ 的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比(${}^6\text{Li}/({}^7\text{Li}+{}^6\text{Li})$)的降低速度变慢,因此新移动的 Li^+ 的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比的降低得到抑制,能够更有效地浓缩 ${}^6\text{Li}$ 。另外,能够填补含Li水溶液FS的由于式(1)的反应而导致的液量的减少。

[0053] 另外,电解质膜2的背面附近的 Li^+ 浓度与表面附近相比越低,则 Li^+ 迁移率越高。

在 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES中,通过第2电极32和第3电极33之间的电场+E1,能够使 Li^+ 不均匀分布在第3电极33的附近而将电解质膜2的背面附近的 Li^+ 浓度维持得较低。但是,为了可靠地使电解质膜2的表面附近的 Li^+ 浓度比背面附近的 Li^+ 浓度高,优选 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES整体的 Li^+ 浓度不超过含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度。另外,通过式(1)的反应和式(2)的反应, ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES的液量也减少,因此,优选为根据需要向回收槽12添加水(H_2O)等。在锂同位素浓缩装置1中,优选为在运行过程中供给槽11和回收槽12的液面齐平。

[0054] 另外,如上述式(10)所示,离子迁移率 μ 还取决于温度T,其依赖性的程度受到活化能 E_a 影响。 ${}^7\text{Li}^+$ 、 ${}^6\text{Li}^+$ 的迁移率随着温度升高而分别呈指数函数式增加,但活化能 E_a 大的 ${}^7\text{Li}^+$ 的温度依赖性更大。其结果,随着温度升高,迁移率低的 ${}^7\text{Li}^+$ 和迁移率高的 ${}^6\text{Li}^+$ 的比变小。因此,越是在 Li^+ 的迁移率低的低温下,移动的 Li^+ 的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比越高。在本实施方式中能适用的温度范围为水溶液FS、ES的冰点以上且小于沸点,在电渗析开始时 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES为纯水的情况下,在本实施方式中能适用的温度范围为 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 。因此,电解质膜2的温度优选在 20°C 以下,更优选在 15°C 以下,尤其优选在 10°C 以下,进一步优选在 5°C 以下。

[0055] 并且,水溶液FS、ES、尤其是 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES也可以含有不透过电解质膜2的溶质,以使冰点下降到低于 0°C 。这种溶质为,含有这些溶质的水溶液FS、ES不会腐蚀电解质膜2、电极31、32、33等的溶质。具体而言,能够举出作为防冻剂来使用的氯化钠(NaCl ,食盐)、氯化镁(MgCl_2)、氯化钙(CaCl_2)、氯化钾(KCl)等盐、或者乙二醇等有机溶剂。尤其是优选氯化钠,其即使溶解二氧化碳也不会生成碳酸锂以外的沉淀(碳酸盐),且冰点降低大。根据这种方法,能够将电解质膜2冷却到 0°C 以下,更优选为冷却到低于 0°C ,由此更高效地浓缩 ${}^6\text{Li}$ 同位素比。

[0056] 在本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1中,通过回收槽12得到含有 ${}^6\text{Li}$ 同位素比高于供给槽11内的含Li水溶液FS的Li的水溶液(${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES),但在不满足所期望的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比的情况下,将该Li回收后的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES填充到空的供给槽11,另一方面,在回收槽12中更换为纯水作为新的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES来进行运行。据此,在回收槽12中得到含有 ${}^6\text{Li}$ 同位素比进一步高的Li的水溶液。另外,在将Li回收后的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES填充到供给槽11之前,也可以根据需要使水分蒸发来浓缩Li。重复一系列的作业,直到得到所期望的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES为止。

[0057] 对于 ${}^6\text{Li}$ 浓缩结束后(达到所期望的 ${}^6\text{Li}$ 同位素比)的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES,例如,根据需要使水分蒸发而浓缩Li之后,通过二氧化碳气体(CO_2)鼓泡等生成并析出碳酸锂(Li_2CO_3),由此来回收 ${}^6\text{Li}$ 。或者,还能够通过冷却或者水分蒸发等使 ${}^6\text{Li}$ 浓缩结束后的 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES成为过饱和状态来生成、析出氢氧化锂(LiOH),由此来回收 ${}^6\text{Li}$ 。

[0058] 在为了降低冰点而在 ${}^6\text{Li}$ 回收用水溶液ES中添加有氯化镁等、氯化钠以外的盐的情况下,优选为,在使二氧化碳气体鼓泡之前蒸发水分,通过过滤等一般的方法除去由于水分的减少而析出的盐之后使二氧化碳气体鼓泡。或者,也可以在二氧化碳气体鼓泡前,以 0°C 以上的温度,例如以室温以上的温度进行通常的电渗析等(例如,参照专利文献3),在纯水中选择性地回收Li。

[0059] (变形例)

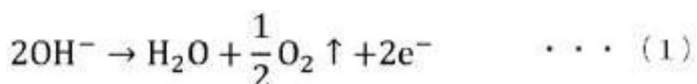
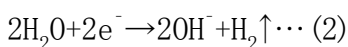
本发明所涉及的锂同位素浓缩装置可以为,将为了使锂离子传导性电解质膜的两表面间保持为相同电位而设置的第1电极和第2电极连接于电源的负极。在该情况下,第3电

极连接于电源的正极,且设置在供给槽内。即,如图7所示,本发明第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A具有处理槽7、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)2、第1电极31A、第2电极32A、第3电极33A和电源51。处理槽7被电解质膜2分隔成用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11、和用于收容⁶Li回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这两个槽。第1电极31A设置在回收槽12内。第2电极32A具有多孔结构,覆盖电解质膜2的供给槽11侧的表面而设置。第3电极33A在供给槽11内,与电解质膜2和第2电极32A分离设置。电源51的正(+)极连接于第3电极33A,负(-)极连接于第1电极31A和第2电极32A。锂同位素浓缩装置1A构成为,相对于第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1(参照图1),调换第1电极31A及第2电极32A和第3电极33A的配置。除此以外的结构,锂同位素浓缩装置1A与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1相同,根据需要,也可以设置搅拌器(循环机构)8、冷却装置、液面传感器、排气机构等。

[0060] 第1电极31A及第2电极32A与第1实施方式的第1电极31及第2电极32同样,为了使电解质膜2的两表面间为相同电位而设置。并且,第3电极33A与第1实施方式的第3电极33同样,与第1电极31A成一对,是用于对含Li水溶液FS施加相对于⁶Li回收用水溶液ES为正的电压的电极。在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A中,第1电极31A设置在回收槽12内。伴随于此,第2电极32A与电解质膜2的供给槽11侧的面(表面)接触设置,第3电极33A在供给槽11内,以不与电解质膜2和第2电极32A接触的方式来配置。

[0061] 第1电极31A设置在回收槽12内,如作为一例而在图7中所示的那样,能够与电解质膜2的背面分离配置。因此,第1电极31A能够采用与第1实施方式的第3电极33同样的结构,优选采用对下式(2)的反应具有催化活性的材料。或者,第1电极31A也可以与电解质膜2的背面接触设置。第2电极32A与电解质膜2的表面接触设置。因此,第2电极32A与第1实施方式的第2电极32同样具有网状等多孔结构,另一方面,与第1实施方式的第1电极31同样由即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且优选对下式(2)的反应和下式(3)的反应具有催化活性的材料。第3电极33A在供给槽11内,以不与电解质膜2及第2电极32A接触的方式配置,优选与第2电极32A平行地配置。因此,第3电极33A与第2电极32A同样由即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且优选对下式(1)的反应具有催化活性的材料。因此,第3电极33A能够采用与第1实施方式的第1电极31同样的结构。

[化学式9]



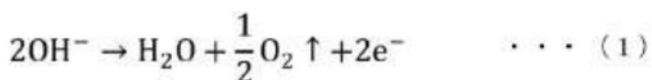
[0062] 在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A中,电源51对第1电极31A和第2电极32A施加相对于第3电极33A为负的电压V1。因此,电源51的正极连接于第3电极33A,负极连接于第1电极31A和第2电极32A。

[0063] 在本发明第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩方法中,对设置在回收槽12内的第1电极31A和设置在电解质膜2的表面的第2电极32A施加相对于在供给槽11内与电解质膜2及第2电极32A分离设置的第3电极33A为负的电压V1。换言之,对第3电极33A施加相对于第1电极31A和第2电极32A为正的电压V1(电压+V1)。下面,参照图7,对第1实施方式的

变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的锂离子的电渗析进行说明。

[0064] 如图7所示,在锂同位素浓缩装置1A中,电源51对第3电极33A施加相对于彼此短路的第1电极31A和第2电极32A为正的电压V1(电压+V1)。于是,在供给槽11中,如灰色的粗箭头所示,在含Li水溶液FS中产生从第3电极33A到第2电极32A的电场E1(电场+E1),另外,发生以下的反应。在第3电极33A附近,含Li水溶液FS中的OH⁻发生下式(1)的反应,向第1电极31A释放电子e⁻,产生H₂O和O₂,OH⁻减少。另外,在第2电极32A附近,通过含Li水溶液FS的H₂O被供给电子e⁻,发生下式(2)的反应,产生H₂和OH⁻。另外,含Li水溶液FS中的Li⁺沿着电场+E1,向第2电极32A即电解质膜2的表面附近移动。其结果,产生电解质膜2的表面附近的Li⁺浓度比⁶Li回收用水溶液ES中的电解质膜2的背面附近的Li⁺浓度高的浓度梯度。由于该浓度梯度、即电解质膜2的表面附近和背面附近各自的Li⁺的化学势差,发生下式(3)的反应,Li⁺在电解质膜2中的表面侧的部分(表层)高浓度化。另外,在下式(3)的反应中含Li水溶液FS中的Li⁺减少,据此,补偿第2电极32A附近的OH⁻的增加和第3电极33A附近的OH⁻减少的总体的电荷不均衡。

[化学式10]



[0065] 另一方面,在回收槽12中发生以下的反应。在第1电极31A附近,⁶Li回收用水溶液ES的H₂O被供给电子e⁻,据此发生下式(2)的反应,产生H₂和OH⁻。伴随着OH⁻增加,为了补偿电荷的不均衡,另外,通过电解质膜2的表面附近和背面附近各自的Li⁺的化学势差,在电解质膜2的背面附近发生电解质膜2中的Li⁺向⁶Li回收用水溶液ES移动的下式(4)的反应。

[化学式11]



[0066] 通过一系列的反应,含Li水溶液FS、⁶Li回收用水溶液ES和电解质膜2分别保持电荷的均衡。另外,在这一系列的反应中,含Li水溶液FS和⁶Li回收用水溶液ES相加的整体的电荷补偿通过第3电极33A附近的式(1)的反应(O₂的产生)的反应量和电极31A、32A各自附近的式(2)的反应(H₂的产生)的反应量来维持。⁶Li回收用水溶液ES中的H₂产生量(第1电极31A附近的式(2)的的反应的反应量)相当于在电解质膜2中移动的Li⁺的量(式(3)的反应和式(4)的的反应的各反应量)。并且,在电解质膜2中移动的Li⁺的量(Li⁺移动量)为在第3电极33A附近(含Li水溶液FS)的O₂产生量以下,相当于O₂产生量和第2电极32A附近的H₂产生量的差。

[0067] 与第1实施方式同样,电压V1为发生水的电解反应的电压以上。这样,即使调换第1电极31A及第2电极32A和第3电极33A的配置,通过施加以供给槽11侧为正的电压,含Li水溶液FS中的Li⁺也在电解质膜2中移动而到达⁶Li回收用水溶液ES。此时,在电解质膜2中仅通过Li⁺的化学势差来移动,因此,与第1实施方式同样,能够得到高的⁶Li浓缩效果。

[0068] 另外,在第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法(参照图2)中,在⁶Li回收用水溶液ES中产生电场+E1,因此使Li⁺远离电解质膜2,由此能够增大电解质膜2的两表面间的化学势差。另外,还能够采用在电解质膜2的供给槽11侧的面(表面)上不设置电极(第1电极

31)的结构,因此,含Li水溶液FS能够与电解质膜2的整个表面接触,能够更多地吸附 Li^+ 。因此,第1实施方式更能够提高 Li^+ 迁移率。

[0069] 第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1(参照图1)还能够第2电极32与第3电极33之间还利用1个以上的电解质膜2将回收槽12分隔成2个以上的槽而成为级联结构(cascade structure)。即,如图8所示,本发明第1实施方式的另一变形例所涉及的锂同位素浓缩装置(多级式锂同位素浓缩装置)1B具有处理槽7A、4个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25、配置在槽11内的第1电极31、覆盖电解质膜22的背面的第2电极32、配置在槽15内的第3电极33和电源51A,其中,4个电解质膜以在一方向上依次将处理槽7A分隔成5个槽11、12、13、14、15的方式隔开间隔平行地配置。锂同位素浓缩装置1B在槽12、13、14各自的槽内还具有第3电极33,另外,在槽11、12、13、14、15各自的槽内具有搅拌器(循环机构)8。

[0070] 锂同位素浓缩装置1B是在第2电极32与第3电极33之间,利用3个电解质膜23、24、25将上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的回收槽12分隔成4个槽12、13、14、15的结构。即,分隔成槽11和槽12的电解质膜22相当于上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的电解质膜2。电解质膜22、23、24、25能够分别采用与上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的电解质膜2相同的结构,在不特别地区别电解质膜22、23、24、25的情况下,适宜地称为电解质膜2。

[0071] 图中,左端的供给槽11与上述实施方式同样地收容含Li水溶液FS。供给槽11以外的槽12、13、14、15分别收容 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 。 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 与锂同位素浓缩装置1的 ^6Li 回收用水溶液ES同样,是用于收容从含Li水溶液FS回收的锂离子 Li^+ 的水溶液,在锂同位素浓缩装置1B开始运行时例如是纯水。另外,在锂同位素浓缩装置1B中,位于与供给槽11相反的一侧的端部的槽15为回收槽。处理槽7A是具有与所需的处理能力对应的容积的形状即可,除此以外能够采用与上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的处理槽7相同的结构。

[0072] 在锂同位素浓缩装置1B中,优选为,第2电极32与被配置在回收槽15内的第3电极33之间的电阻,即电解质膜23、24、25、 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、及 ^6Li 回收用水溶液 ES_4 的被电解质膜25和第3电极33夹着的部分的各电阻的和较低。为了抑制所述电阻,电解质膜22、23优选为彼此的间隔短到被配置在槽12内的第3电极33不与第2电极32发生短路的程度,更优选为第3电极33也不与电解质膜23接触。电解质膜23、24、25优选为彼此的间隔短到不与配置在槽13、14各自的槽内的第3电极33相接触的程度。因此,槽12、13、14优选为在处理槽7A的分隔方向(图8的左右方向)上较短。

[0073] 电源51A与上述实施方式的电源51同样,正极连接于第1电极31和第2电极32,负极连接于第3电极33。本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1B的第3电极33分别设置于槽12、13、14、15,且将任一方连接于电源51A的负极。因此,锂同位素浓缩装置1B还具有将电源51A的负极连接于第3电极33的任一方的开关元件 $5s_3$ 。因此,根据所连接的第3电极33,第2电极32与第3电极33之间的电阻发生变化,因此,电源51A优选为是阶段性改变所施加的电压的可变电源。

[0074] 搅拌器8使槽11、12、13、14、15内的水溶液FS、 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 分别进行循环。根据需要,锂同位素浓缩装置1B还可以具有用于冷却电解质膜22、23、24、25的冷却装置(未图

示)。如上所述,由于槽12、13、14较窄,因此,冷却装置例如优选采用使处理槽7A为双层结构(夹套罐)来使制冷剂在其内部流通的结构。其他各结构要素如在锂同位素浓缩装置1的结构中说明的那样。

[0075] 基于本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1B的锂同位素浓缩方法与基于锂同位素浓缩装置1的方法相同,向供给槽11填充以天然丰度含有 ^7Li 、 ^6Li 的含Li水溶液FS,向其他的槽12、13、14、15分别填充纯水。如上所述,上游侧(供给侧)的水溶液的 Li^+ 浓度越高,则电解质膜2中的 Li^+ 迁移率越高。因此,在能量效率上优选为,在刚刚开始运行后,使 Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS向槽12内的纯水即水溶液 ES_1 移动,即仅使 Li^+ 在电解质膜22中移动来提高水溶液 ES_1 的 Li^+ 浓度。为此,电源51A将负极连接于槽12内的第3电极33来施加电压V1。并且,如果水溶液 ES_1 达到规定的 Li^+ 浓度,则将电源51A的负极的连接目的地切换为槽13内的第3电极33。于是,通过在第2电极32和槽13内的第3电极33之间产生的电场, Li^+ 持续从含Li水溶液FS向槽12内的水溶液 ES_1 移动,并且, Li^+ 开始从水溶液 ES_1 向槽13内的水溶液 ES_2 移动。此时,优选增大电源51A的电压,维持在第2电极32与新连接的第3电极33之间的水溶液 ES_1 、 ES_2 中产生的电场E1。

[0076] Li^+ 从含Li水溶液FS向水溶液 ES_1 的移动、和从水溶液 ES_1 向水溶液 ES_2 的移动并行进行,如果水溶液 ES_2 达到规定的 Li^+ 浓度,则将电源51A的负极的连接目的地切换为槽14内的第3电极33,并且进一步增大电源51A的电压,来开始 Li^+ 从水溶液 ES_2 向槽14内的水溶液 ES_3 的移动。重复该操作,最终,如图8所示,将电源51A的负极连接于槽15内的第3电极33,据此,在图中 Li^+ 从左向右移动,槽12、13、14、15的各槽内的水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 从开始运行时的纯水,变为以不同的浓度含有 ^6Li 同位素比不同的Li的LiOH水溶液。 ^6Li 同位素比按 $\text{FS} < \text{ES}_1 < \text{ES}_2 < \text{ES}_3 < \text{ES}_4$ 的顺序变高。因此,即使由于 Li^+ 在1个电解质膜2中移动导致的同位素分离系数不大,也能够从回收槽15回收 ^6Li 同位素比高的Li。

[0077] 锂同位素浓缩装置1B中电解质膜2的数量没有特别地规定,电解质膜2的数量越多,则越能从回收侧的端部的槽回收 ^6Li 同位素比高的Li。另外,在图8中,使所有的相邻的电解质膜2、2相对配置,但例如也可以在一处或两处弯曲 90° 而连接,将相邻的电解质膜2、2彼此垂直地配置。在由彼此垂直配置的电解质膜2、2分隔的弯曲部的槽内,第3电极33与供给侧的电解质膜2平行地配置。

[0078] 即使在基于锂同位素浓缩装置1B的锂同位素浓缩方法中,为了将含Li水溶液FS的 Li^+ 维持在高浓度,另外为了抑制 ^6Li 同位素比的降低,优选为在运行过程中,更换供给槽11的含Li水溶液FS,或者使供给槽11的含Li水溶液FS与处理槽7A的外部进行循环。另外,优选为,在运行过程中,根据需要向槽12、13、14、15添加水(H_2O)等,使槽11、12、13、14、15的液面齐平。另外,也可以为,含Li水溶液FS和 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 含有使冰点降低到低于 0°C 的溶质,通过冷却装置将电解质膜22、23、24、25冷却到低于 0°C 且所述冰点以上。

[0079] (多级式锂同位素浓缩装置)

如上所述,第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1(参照图1)为,通过将由回收槽12得到的Li回收后的 ^6Li 回收用水溶液ES填充到空的供给槽11进行运行,得到含有 ^6Li 同位素比进一步高的Li的水溶液。因此,通过构成为利用管等流路将锂同位素浓缩装置1的回收槽12和另一锂同位素浓缩装置1的供给槽11相连接,且向该供给槽11供给所述回收槽12的 ^6Li 回收用水溶液ES,能够成为阶段性地浓缩 ^6Li 的多级式锂同位素浓缩装置。回收槽12

的 ^6Li 回收用水溶液ES例如可以利用泵等来汲取,也可以采用将上游侧(供给侧)的锂同位素浓缩装置1设置在相对较高的位置且使管倾斜的结构来进行流通。锂同位素浓缩装置1、1间的水溶液的移动可以始终按规定的流速进行,也可以每隔一定期间进行。

[0080] 另外,通过采用将锂同位素浓缩装置1的回收槽12与另一锂同位素浓缩装置1的供给槽11一体化连接的级联结构,能够实现小型化的多级式锂同位素浓缩装置。下面,参照图9对本发明第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置进行说明。

[0081] 本发明第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10具有处理槽7A、3个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、与电解质膜22、23、24的表面(图中左侧的表面)相对配置的第1电极31、覆盖电解质膜22、23、24的背面的第2电极32、与第2电极32相对配置的第3电极33和3台电源51,其中,3个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24以在一方向上将处理槽7A分隔成4个槽11、12、13、14的方式隔开间隔平行地配置。多级式锂同位素浓缩装置10还在槽11、12、13、14各自的槽内具有搅拌器(循环机构)8。多级式锂同位素浓缩装置10构成为,将3台锂同位素浓缩装置1以各自的处理槽7一体化成处理槽7A的方式连接,且相邻的2台锂同位素浓缩装置1、1中的一方的回收槽12兼作另一方的供给槽11。因此,多级式锂同位素浓缩装置10为,在除两端的槽11、14以外的槽12、13各自的槽内,配置第3电极33和第1电极31。另外,在不特别区分电解质膜22、23、24的情况下,适宜地称为电解质膜2。

[0082] 锂同位素浓缩装置1的供给槽11的侧(图9中的左侧。下面称为供给侧。)的端部的槽11与锂同位素浓缩装置1同样是供给槽11,收容含Li水溶液FS。槽12、13、14分别收容 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 。 ^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 与锂同位素浓缩装置1的 ^6Li 回收用水溶液ES同样,是用于收容从含Li水溶液FS回收的锂离子 Li^+ 的水溶液,在多级式锂同位素浓缩装置10开始运行时例如是纯水。另外,将锂同位素浓缩装置1的回收槽12的一侧(图9中的右侧)称为回收侧。在多级式锂同位素浓缩装置10中,回收侧的端部的槽14为回收槽。

[0083] 多级式锂同位素浓缩装置10为在除两端的槽11、14以外的槽12、13各自的槽内,从供给侧依次配置第2电极32、第3电极33、第1电极31。槽12、13中的第3电极33和第1电极31彼此隔开足够的间隔而配置,因此,槽12、13被设计成在处理槽7A的分隔方向(连接方向、图9的左右方向)上具有足够的长度。详细而言,第3电极33和第1电极31间的电阻(^6Li 回收用水溶液 ES_1 、 ES_2 的被第3电极33和第1电极31夹着的部分的电阻) R_{ES}' 以比第2电极32、第3电极33间的电阻 R_{ES} 、以及分别夹着电解质膜23、24的第1电极31、第2电极32间的电阻($R_{\text{FS}}+R_{\text{EL}}$) (参照图3)高的方式,优选以高的差更大的方式来设计。另外,与锂同位素浓缩装置1同样,第1电极31也可以具有多孔结构,且与电解质膜22、23、24各自的表面接触设置。

[0084] 电源51如在锂同位素浓缩装置1的结构中说明的那样。另外,优选构成为,多级式锂同位素浓缩装置10的3台电源51能够分别独立且连接于电极31、32、33(驱动)。电源51优选为不接地,或者在多级式锂同位素浓缩装置10中仅1台接地,在图9中,将从供给侧起第1台电源51的正极接地,以将供给槽11的含Li水溶液FS以基准电位接地。但是,在槽12、13各自的槽内的第3电极33、第1电极31间的电阻 R_{ES}' 足够高的情况下,2台以上的电源51也可以分别接地。

[0085] 搅拌器8使槽11、12、13、14内的水溶液FS、 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 分别进行循环。根据需要,多级式锂同位素浓缩装置10还可以具有用于冷却电解质膜22、23、24的冷却装置(未图示)。其他的各要素如在锂同位素浓缩装置1、1B的结构中说明的那样。

[0086] (基于多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法)

基于多级式锂同位素浓缩装置10的锂同位素浓缩方法与基于锂同位素浓缩装置1、1B的方法同样,图中,向左端的供给槽11填充以天然丰度含有 ^7Li 、 ^6Li 的含Li水溶液FS,向其他的各槽12、13、14填充纯水。并且,与基于锂同位素浓缩装置1B(参照图8)的锂同位素浓缩方法同样,优选为,在刚刚开始运行后,使 Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS向槽12内的纯水即水溶液 ES_1 移动,即,使 Li^+ 仅在电解质膜22中移动来提高水溶液 ES_1 的 Li^+ 浓度。因此,仅驱动供给侧的第1台电源51。并且,如果水溶液 ES_1 达到规定的 Li^+ 浓度,则进一步驱动供给侧的第2台电源51,使 Li^+ 开始从水溶液 ES_1 向槽13内的水溶液 ES_2 移动。

[0087] Li^+ 从含Li水溶液FS向水溶液 ES_1 的移动、和从水溶液 ES_1 向水溶液 ES_2 的移动并行进行,如果水溶液 ES_2 达到规定的 Li^+ 浓度,则进一步驱动供给侧的第3台电源51,开始使 Li^+ 从水溶液 ES_2 向槽14内的水溶液 ES_3 移动。这样,最终驱动多级式锂同位素浓缩装置10的所有电源51,由此, Li^+ 从图中的左侧向右侧移动,槽12、13、14的各槽内的水溶液 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 从开始运行时的纯水,变为以不同的浓度含有 ^6Li 同位素比不同的Li的 LiOH 水溶液。 ^6Li 同位素比按 $\text{FS} < \text{ES}_1 < \text{ES}_2 < \text{ES}_3$ 的顺序变高。因此,即使由于 Li^+ 在1个电解质膜2中的移动导致的同位素分离系数不大,也能够从回收槽14回收 ^6Li 同位素比高的Li。

[0088] 多级式锂同位素浓缩装置10被设计成,运行时,槽12、13的第3电极33与第1电极31之间实质上不产生电场,或者即使产生电场,也足够弱。比相同的槽内的第2电极32与第3电极33之间产生的电场+E1(参照图2)弱。因此,如上所述,将第3电极33与第1电极31的间隔配置得足够宽。通过这种结构,能够同时驱动相邻的2台以上的电源51。

[0089] 即使在基于多级式锂同位素浓缩装置10的锂同位素浓缩方法中,为了将含Li水溶液FS的 Li^+ 维持在高浓度,另外为了抑制 ^6Li 同位素比降低,也优选为在运行过程中,更换供给槽11的含Li水溶液FS或者使供给槽11的含Li水溶液FS与处理槽7A的外部进行循环。另外,优选为,在运行过程中,根据需要向槽12、13、14添加水(H_2O)等,使槽11、12、13、14的液面齐平。

[0090] 多级式锂同位素浓缩装置10的电解质膜2、以及按电解质膜2设置的电极31、32、33的数量没有特别地规定,数量越多,即连接的锂同位素浓缩装置1的台数越多,则越能从回收侧的端部的槽回收 ^6Li 同位素比高的Li。另外,在图9中,在一方向上连接锂同位素浓缩装置1的结构中,使所有的相邻的电解质膜2、2相对配置,但例如也可以在一处或两处弯曲 90° 而连接,将相邻的电解质膜2、2彼此垂直地配置。在由彼此垂直配置的电解质膜2、2分隔的弯曲部的槽内,第3电极33和第1电极31也彼此垂直地配置,因此,优选为以弯曲的内侧的最短部分的间隔变得足够长的方式来配置。

[0091] 关于第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A(参照图7),能够将2台以上以各自的处理槽7为一体化的方式连接,成为多级式锂同位素浓缩装置。另外,还能够分别连接1台以上锂同位素浓缩装置1和锂同位素浓缩装置1A,成为多级式锂同位素浓缩装置。

[0092] (第2实施方式)

如在第1实施方式中说明的那样,优选为在运行过程中,含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度维持在高浓度。因此,除了更换供给槽11的含Li水溶液FS或者使其与处理槽7的外部进行循环以外,为了作业性良好且无需扩大装置而维持含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度,采用以下结构。

下面,对本发明第2实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置进行说明。

[0093] (锂同位素浓缩装置)

如图10所示,本发明第2实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C具有处理槽7B、电解质膜(锂补充用锂离子传导性电解质膜)21、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、第1电极31、第2电极32、第3电极33、第4电极41、第5电极42、电源51、电源(锂补充用电源)53和搅拌器(循环机构)8。处理槽7B通过电解质膜21、22,依次分隔成用于收容含Li水溶液FS'的补充槽(锂补充槽)1z、用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11、用于收容⁶Li回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这3个槽。锂同位素浓缩装置1C构成为,相对于第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1(参照图1),追加了在电解质膜22的供给槽11中分隔处理槽7B的电解质膜21、设置在通过电解质膜21而与供给槽11分隔开的补充槽1z及供给槽11的各槽内的电极41、42、和连接于电极41、42之间的电源53。除此以外的结构与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1同样,根据需要,也可以设置冷却装置、液面传感器、排气机构等。

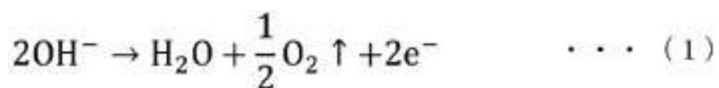
[0094] 锂同位素浓缩装置1C的由补充槽1z、供给槽11、及分隔补充槽1z和供给槽11的电解质膜21、以及电极41、电极42和电源53构成的部分与锂同位素浓缩装置1同样,是一种基于锂回收方法的锂回收装置,该锂回收方法使用具有锂离子传导性的电解质膜(例如,专利文献2、3)。该锂回收装置使锂离子从收容于补充槽1z的含Li水溶液FS'向收容于供给槽11的含Li水溶液FS移动。即,本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C为,利用供给槽11使上述锂回收装置和第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的各个处理槽一体化连接的级联结构的装置。

[0095] 电解质膜22是与上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1的电解质膜2相同的结构。电解质膜21也能够采用与电解质膜22相同的结构。

[0096] 第4电极41和第5电极42为一对,是用于对电解质膜21的两表面间施加电压的电极,第4电极41在补充槽1z内,第5电极42在供给槽11内,分别与电解质膜21相接触或者与电解质膜21相对设置。第4电极41和第5电极42优选为一方或者双方具有多孔结构且与电解质膜21相接触,更优选为一方与电解质膜21相接触,如图10所示,还优选为第4电极41这方与电解质膜21相接触(参照专利文献3)。通过电极41、42的至少一方与电解质膜21相接触,据此,能够对电解质膜21的大范围施加电压。并且,通过电极41、42中的一方与电解质膜21相接触,另一方与电解质膜21分离,据此,即使连接于电极41、42间的电源53施加的电压V3大到一定程度,电解质膜21的两表面间的电位差也受到抑制,如后述那样,能够抑制电解质膜21中的Li移动的能量效率的降低。

[0097] 如上所述,第4电极41与电解质膜21的补充槽1z侧的面(表面)接触设置,对电解质膜21的大范围施加电压,另一方面,第4电极41与第2电极32同样具有网状等多孔结构,以使含Li水溶液FS'与电解质膜21的表面的足够的面积相接触。第4电极41由具有电子传导性,且即使在含Li水溶液FS'中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且优选为对下式(1)的反应和下式(3)的反应具有催化活性的材料,还优选容易加工成上述形状的材料。作为这种电极材料,第4电极41例如优选为铂(Pt)。

[化学式12]





[0098] 第5电极42在供给槽11内以不与电解质膜21接触的方式来配置,另一方面优选为其与电解质膜21的间隔较短,另外,优选为与电解质膜21平行配置。第5电极42与第1电极31同样,优选为水溶液能通过的网状等形状,以增大其与含Li水溶液FS的接触面积,并且在供给槽11内与电解质膜21的表面相接触的含Li水溶液FS能不断更换。第5电极42由具有电子传导性,且即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且与第3电极33同样,优选为对下式(2)的反应具有催化活性的材料,作为这样的电极材料,例如优选铂(Pt)。或者,第5电极42还能够适用在比发生下式(2)的反應的电位低的电位下稳定的碳(C)、铜(Cu)或者不锈钢,更优选为使这些表面承载有作为催化剂发挥作用的Pt的微粒。另外,第5电极42与第4电极41同样,也可以具有多孔结构且与电解质膜21接触设置。

[化学式13]



[0099] 另外,在锂同位素浓缩装置1C中,在1个供给槽11内配置第5电极42和第1电极31。将供给槽11的分隔方向长度(电解质膜21、22之间)设计为足够的长度,以将第5电极42和第1电极31彼此隔开足够的间隔而配置。详细而言,设计为,即使第1电极31连接于电源51,第5电极42连接于电源53,在这些第5电极42与第1电极31之间实质上也不会产生电场或者即使产生电场也足够弱到不会妨碍第5电极42、第1电极31各附近的反应的程度。

[0100] 电源53与电源51同样是直流电源,正极连接于第4电极41,负极连接于第5电极42,对第4电极41施加相对于第5电极42为正的电压V3(电压+V3)。另外,为了能够调节电解质膜21中的 Li^+ 迁移率,电源53也可以是可变电源。

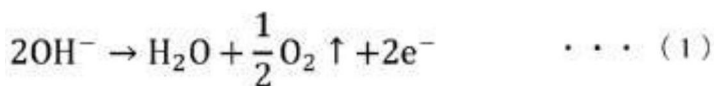
[0101] 含Li水溶液FS'是在锂同位素浓缩装置1C运行过程中,向含Li水溶液FS供给Li的Li源,以使其 Li^+ 浓度维持在高浓度。含Li水溶液FS'是以天然丰度含有 ^7Li 和 ^6Li 的阳离子 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 的水溶液,与含Li水溶液FS同样,例如是氢氧化锂(LiOH)水溶液。另外,在 Li^+ 浓度低时电解质膜21中的 Li^+ 迁移率变低,因此,优选为在锂同位素浓缩装置1C开始运行时含Li水溶液FS'的 Li^+ 浓度更高,更优选为含Li水溶液FS'是 Li^+ 的饱和水溶液或者过饱和水溶液。含Li水溶液FS和 ^6Li 回收用水溶液ES与第1实施方式同样,在锂同位素浓缩装置1C开始运行时例如是 LiOH 饱和水溶液或者过饱和水溶液及纯水。

[0102] (锂同位素浓缩方法)

参照图11对基于本发明第2实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法进行说明。在本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C中, Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS向回收槽12内的 ^6Li 回收用水溶液ES的移动与第1实施方式同样(参照图2、图4A~图4C)。在此,对 Li^+ 从补充槽1z内的含Li水溶液FS'向供给槽11内的含Li水溶液FS的移动进行说明。另外,在图11中省略搅拌器8。

[0103] 如图11所示,在锂同位素浓缩装置1C中,电源53对第4电极41施加相对于第5电极42为正的电压V3(电压+V3)。于是,在补充槽1z中发生以下的反应。在第4电极41附近,含Li水溶液FS'中的氢氧根离子(OH^-)发生下式(1)的反应,向第4电极41释放电子 e^- ,产生水(H_2O)和氧气(O_2), OH^- 减少。在含Li水溶液FS'中,伴随着 OH^- 减少,为了补偿电荷的不均衡,在电解质膜21的表面即第4电极41附近发生 Li^+ 溶解于电解质膜21的下式(3)的反应。

[化学式14]



[0104] 另一方面,通过施加电压+V3,在供给槽11发生以下的反应。在第5电极42附近,通过含Li水溶液FS中的H₂O被供给电子e⁻,据此发生下式(2)的反应,产生H₂和OH⁻。于是,伴随着OH⁻的增加,为了保持电荷的平衡,在电解质膜21的背面附近发生电解质膜21中的Li⁺移动的下式(4)的反应。其结果,通过含Li水溶液FS'、电解质膜21和含Li水溶液FS的电解质膜21附近分别包含的Li⁺的电化学势差, Li⁺从含Li水溶液FS'中透过电解质膜21而向含Li水溶液FS移动。

[化学式15]



[0105] 从式(3)的反应到式(4)的反应,即含Li水溶液FS'中的Li⁺从电解质膜21的表面向内部的浸入、电解质膜21中的Li⁺的移动、和电解质膜21中的Li⁺向含Li水溶液FS的移动,与含Li水溶液FS中的Li⁺经由电解质膜21(电解质膜2)向含Li水溶液FS移动同样,如在第1实施方式中说明的那样。但是,在电解质膜21中,通过施加电压+V3,存在供给槽11侧的电位低的电位梯度,因此,尽管存在Li⁺的浓度梯度,即,即使在电解质膜21的两表面间供给槽11侧的Li⁺浓度高, Li⁺也会在电解质膜21中从补充槽1z侧向供给槽11侧移动。

[0106] 由于电压V3越大则电解质膜21中的Li⁺迁移率越高(参照图6),因此,优选为按照电解质膜22中的Li⁺迁移率来设定电压V3。能够使Li⁺由电化学势差而在电解质膜21中的Li⁺迁移率比仅由化学势差而在电解质膜22中的Li⁺迁移率高。另外,如图11所示,也可以在锂同位素浓缩装置1C运行过程中(电源51驱动过程中),始终驱动电源53而持续地向含Li水溶液FS补充Li⁺,但也可以每隔一定期间短时间地驱动电源53,并施加大的电压V3,由此能够使Li⁺高速地向含Li水溶液FS移动。

[0107] 在此,如果电压V3大,且两表面的电位差在使构成电解质膜21的过渡金属离子的一部分还原(例如,如果电解质膜21为LLTO,则Ti⁴⁺+e⁻→Ti³⁺)的电压以上,则在电解质膜21表现出电子传导性。于是,在电解质膜21中传导的电子e⁻产生焦耳热,因此, Li⁺移动中的能量效率急剧降低,并且即使进一步增加电压V3, Li⁺迁移率也不会增加相应的增加量。具体而言,虽然取决于电解质膜21的电子传导性和决定电极反应过电压的电极性能等,但当按两表面的电位差施加大于2.0V的电压时,则能在电解质膜21表现出电子传导性。在锂同位素浓缩装置1C中,从两侧夹着电解质膜21的电极41、42中的一方远离电解质膜21而配置,因此,即使将电压V3增大到一定的程度,电解质膜21的两表面间的电位差也难以达到上述电压,但如果进一步增大就会达到该电压,因此,优选为设定为这样的电压以下。

[0108] 根据本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C,由于始终或者定期地向含Li水溶液FS补充⁶Li同位素比为天然比的Li⁺,因此,能够将含Li水溶液FS的Li⁺维持在高浓度,且能够延缓⁶Li同位素比的下降速度,因此即使不使含Li水溶液FS与外部进行循环也能够长时间连续运行。但是,当时间长到一定程度时,由于大量残留在含Li水溶液FS中的⁷Li⁺而使⁶Li同位素比与天然比相比显著降低,另外,由于含Li水溶液FS'的Li⁺浓度降低,与电压V3对应的电解质膜21中的Li⁺迁移率降低,使得能量效率降低,因此,优选更换补充槽1z和供给槽

11的含Li水溶液FS'、FS。

[0109] (第1变形例)

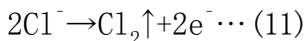
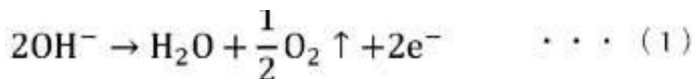
本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C通过公知的锂回收方法向含Li水溶液FS补充Li⁺。因此,还能够从海水等来回收用于向含Li水溶液FS补充的Li⁺。但是,在如海水那样Li⁺浓度低的水溶液中, Li⁺迁移率由于Li⁺向电解质膜21的表面的扩散而限速,因此,相对于电压V3难以增加,能量效率低。并且,海水所含有的氯离子使第4电极41的催化活性劣化,另外吸附于电解质膜21的表面,其结果, Li⁺迁移率降低。因此,为了从以低浓度含有Li⁺的水溶液中有效地补充Li⁺,采用以下结构。

[0110] 如图12所示,本发明第2实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D具有处理槽7B、电解质膜(锂补充用锂离子传导性电解质膜)21、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、第1电极31、第2电极32、第3电极33、第4电极41、第5电极42、第6电极44、电源51、电源(锂补充用电源)53、电源55、离子交换膜6和搅拌器(循环机构)8。处理槽7B通过离子交换膜6和电解质膜21、22,依次分隔成用于收容含Li水溶液SW的原料槽1y、用于收容含Li水溶液FS'的补充槽(锂补充槽)1z、用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11、用于收容⁶Li回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这4个槽。锂同位素浓缩装置1D构成为,相对于第2实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C(参照图10),追加了在电解质膜21的补充槽1z侧分隔处理槽7B的离子交换膜6、设置在由离子交换膜6与补充槽1z分隔出的原料槽1y内的第6电极44、和连接于电极44、41间的电源55。另外,在锂同位素浓缩装置1D中,第4电极41与电解质膜21的补充槽1z侧的表面接触设置。除此以外的结构与上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C同样,根据需要,也可以设置冷却装置、液面传感器、排气机构等。

[0111] 离子交换膜6传导至少含有Li⁺的阳离子。据此,在补充槽1z的含Li水溶液FS'中,不含有Cl⁻等卤化物离子。离子交换膜6能够适用使阳离子透过且阻挡阴离子的阳离子交换膜、仅使Li⁺、K⁺、Na⁺等1价的阳离子透过的1价阳离子选择透过性离子交换膜、使1价的离子透过的复极式1价离子选择透过性离子交换膜等。这些离子交换膜能够适用公知的离子交换膜,例如,作为阳离子交换膜,能够适用SELEMION(注册商标)CMV(AGC工程株式会社)、NEOSEPTA CSE(株式会社亚斯通制),作为1价阳离子选择透过性离子交换膜能够适用SELEMION(注册商标)CSO(AGC工程株式会社),作为复极式1价离子选择透过性离子交换膜能够适用NEOSEPTA CIMS(株式会社亚斯通制)。在锂同位素浓缩装置1D中,优选第6电极44与第4电极41的间隔较短,因此,离子交换膜6优选被配置为其与电解质膜21(第4电极41)的间隔较短,因此,补充槽1z优选为在处理槽7B的分隔方向上较短。

[0112] 第6电极44与第4电极41成一对,是用于使含Li水溶液SW中的含有Li⁺的阳离子向含Li水溶液FS'移动,另外在含Li水溶液FS'中将电解质膜21的表面维持在相对较低的电位的电极。第6电极44优选为在原料槽1y内与第4电极41平行配置,另外,优选以隔着离子交换膜6与第4电极41的间隔较短的方式来配置。另外,第6电极44优选为呈网状等形状,以增大其与含Li水溶液SW的接触面积。第6电极44由具有电子传导性,且即使在含Li水溶液SW中施加电压时也稳定的电极材料形成,并且优选为对下式(1)的反应具有催化活性的材料。在含Li水溶液SW含有卤化物离子的情况下,第6电极44还优选为对其氧化反应具有催化活性的材料,例如如果为氯离子(Cl⁻)则优选为对下式(11)的反应具有催化活性的材料。作为这种电极材料,第6电极44例如优选采用碳(C)、铂(Pt)、或者承载有铂微粒作为催化剂的碳。

[化学式16]



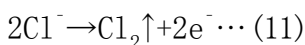
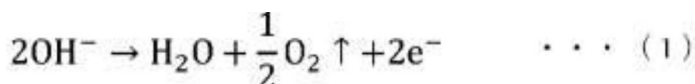
[0113] 电源55与电源53同样是直流电源,正极与第6电极44相连接,负极与第4电极41相连接,即与电源53的正极串联连接。电源55施加电压V5来使含Li水溶液SW、FS'产生电场E3(参照图13),使含Li水溶液SW中的含有Li⁺的阳离子向含Li水溶液FS'移动,并且在含Li水溶液FS'中将电解质膜21的表面设定为相对较低的电位,通过静电引力使Li⁺偏置分布。电源53和电源55优选为能彼此独立接通/断开的结构。

[0114] 含Li水溶液SW是在锂同位素浓缩装置1D运行过程中,经由含Li水溶液FS'向含Li水溶液FS供给Li的Li源,以使其Li⁺浓度维持在高浓度。含Li水溶液SW是除了锂离子Li⁺以外,还含有K⁺、Na⁺、Ca²⁺等其他金属离子Mⁿ⁺的水溶液。作为这种水溶液,例如能够举出海水、从海水中提取出食盐后的废盐水、温泉水等地下水、将废旧锂离子二次电池等粉碎且溶解于酸中之后进行pH调节后的水溶液。含Li水溶液FS'与上述实施方式同样,是以天然丰度含有⁷Li和⁶Li的阳离子⁷Li⁺、⁶Li⁺的水溶液,例如是氢氧化锂(LiOH)水溶液。但是,在本变形例中,在锂同位素浓缩装置1D开始运行(同位素浓缩)前,也可以是纯水。含Li水溶液FS和⁶Li回收用水溶液ES与第1实施方式同样,在锂同位素浓缩装置1D开始运行时,例如是LiOH饱和水溶液或者过饱和水溶液和纯水。

[0115] 参照图13对基于本发明第2实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法进行说明。在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D中,在补充槽1z中收容纯水作为含Li水溶液FS',首先,驱动电源55,使含有Li⁺的阳离子从收容于原料槽1y的含Li水溶液SW进行移动,当含Li水溶液FS'中的Li⁺达到一定的浓度时,优选为进一步开始电源53的驱动。下面,对Li⁺从补充槽1z内的含Li水溶液FS'向供给槽11内的含Li水溶液FS的移动进行说明。另外,在图13中,省略搅拌器8。

[0116] 在锂同位素浓缩装置1D中,能够将串联连接的电源55和电源53视为1个电源(称为电源55-53)。电源55-53对第6电极44施加相对于第5电极42为正的电压(V5+V3)。同时,电源53对第4电极41施加相对于第5电极42为正的电压V3。于是,在原料槽1y和补充槽1z中发生以下的反应。在第6电极44、第4电极41各自附近,含Li水溶液SW、FS'中的OH⁻发生下式(1)的反应,释放电子e⁻产生H₂O和O₂等,向第6电极44和第4电极41释放电子e⁻。在含Li水溶液SW含有Cl⁻的情况下,在第6电极44附近还发生下式(11)的反应,释放电子e⁻产生Cl₂。在含Li水溶液SW中,伴随着OH⁻、其他阴离子减少,为了保持电荷的平衡,作为阳离子的Li⁺、Mⁿ⁺向含Li水溶液FS'移动。即使在含Li水溶液FS'中,伴随着OH⁻减少,为了保持电荷的平衡,在电解质膜21的表面即第4电极41附近也发生Li⁺向电解质膜21中移动的下式(3)的反应。

[化学式17]



[0117] 另外,在含Li水溶液SW、FS'的电极44、41间,通过电源55施加电压V5而产生电场

E3,第6电极44形成电位比设置有第4电极41的电解质膜21的表面高的电位梯度。因此,含Li水溶液SW中的 OH^- 和 Cl^- 通过静电引力被第6电极44吸引。另一方面,含Li水溶液SW中的含有 Li^+ 的阳离子透过离子交换膜6而被电解质膜21的表面吸引。

[0118] 另一方面,在供给槽11中,与上述实施方式同样,发生以下的反应。在第5电极42附近,含Li水溶液FS中的 H_2O 被供给电子 e^- ,据此发生下式(2)的反应,产生 H_2 和 OH^- 。于是,伴随着 OH^- 的增加,为了保持电荷的平衡,在电解质膜21的附近发生电解质膜21中的 Li^+ 移动的下式(4)的反应。

[化学式18]



[0119] 在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D中,如上所述,通过由电源55施加电压V5而在含Li水溶液FS'形成电位梯度,由此,作为阳离子的 Li^+ 由于静电引力而被电解质膜21的表面(第4电极41)吸引,由此在其附近浓度相对变得较高。因此,即使含Li水溶液FS'的 Li^+ 浓度低, Li^+ 也能够向电解质膜21的表面充分扩散,电解质膜21中的 Li^+ 迁移率不会降低。

[0120] 电场E3越强,则 Li^+ 越被电解质膜21的表面吸引而越高电解质膜21中的 Li^+ 迁移率。但是,当为了增强电场E3而增大电压V5,且达到发生水的电解的电压(+1.229Vvs.SHE、25°C)时,在含Li水溶液FS'中,在第4电极41附近发生式(2)的反应而产生 H_2 。由于该反应接收电子 e^- ,因此,电子 e^- 的移动与第4电极41附近的上述式(1)的反应相反。当第4电极41附近即电解质膜21的补充槽1z侧的表面达到 H_2 的发生电位时,与电解质膜21的两表面间的电位差无关,达到构成电解质膜21的过渡金属离子的一部分还原(例如,如果电解质膜21为LLTO,则 $\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$)的电位,电解质膜21表现出电子传递性。其结果,如上所述,电解质膜21中的 Li^+ 移动中的能量效率急剧下降。因此,电压V5低于在第4电极41附近产生 H_2 的电压(参照专利文献5)。另外,产生 H_2 的电压实际上根据决定两电极(针对电压V5,为电极44、41)各自的电极反应过电压的电极性能、两电极附近的溶液的pH等,为标准状态的水的电解的理论电压左右或者比其大几百mV的值。并且,在本变形例中,即使电压V5在上述值以上,当电压V3比电压V5大到某种程度时,电解质膜21的原料槽1y侧(高电位侧)的表面的电位也不降低到 H_2 的产生电位以下,不产生 H_2 。

[0121] 另外,当电压V5相对于电解质膜21的两表面间的电位差超过一定的大小时,电流从第4电极41向电源55的负极流动,即第4电极41接收电子 e^- ,在附近发生式(2)的反应而产生 H_2 。其结果,电解质膜21表现出电子传输性。因此,电压V5优选为在不使电流从第4电极41向电源55的负极流动的范围内较大。为此,例如,对第4电极41串联连接电流计(在电源55和电源53的连接部与第4电极41之间连接电流计),一边测量电流一边施加电压V3、V5即可(参照专利文献5)。

[0122] 本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D也可以为,原料槽1y通过过滤器等向海中等开放。另外,锂同位素浓缩装置1D也可以不具有离子交换膜6,即与上述实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1C同样,将处理槽7B分隔成3个部分,能够在补充槽1z收容海水等作为含Li水溶液FS'。通过施加电压V5,含Li水溶液FS'中的 Cl^- 等阴离子远离第4电极41和电解质膜21,因此,即使没有离子交换膜6, Cl^- 也不易吸附在电解质膜21的表面,另外,第4电极41不易因 Cl^- 而劣化,因此电解质膜21中的 Li^+ 迁移率不会降低。另外,含Li水溶液FS'中的Li

⁺被第4电极41即电解质膜21的表面吸引,能够提高电解质膜21中的Li⁺迁移率。另外,由于不存在离子交换膜6,能够相对于电压V5增强电场E3。

[0123] 根据本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D,能够从海水等含Li水溶液SW向含Li水溶液FS补充Li⁺。因此,即使针对含Li水溶液FS,也能够从锂同位素浓缩装置1D开始运行(同位素浓缩)前在供给槽11中收容纯水,由含Li水溶液FS从含Li水溶液SW经由含Li水溶液FS'来回收Li⁺。即,锂同位素浓缩装置1D能够为使锂回收装置、锂同位素浓缩装置1和处理槽一体化的级联结构的锂回收、同位素浓缩复合装置。在该情况下,首先,驱动电源53、55,成为将含Li水溶液FS作为目标的Li⁺浓度的LiOH水溶液(例如,LiOH饱和水溶液)之后,驱动电源51来开始同位素浓缩。

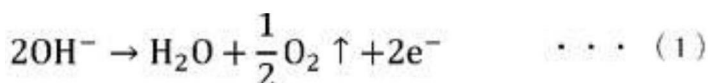
[0124] (第2变形例)

上述变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D能够为锂回收、同位素浓缩复合装置。但是,为了由纯水成为LiOH饱和水溶液之类的高浓度的Li⁺水溶液,需要移动大量的Li⁺,开始同位素浓缩为止花费时间。因此,为了提高Li⁺迁移率以使电解质膜21不表现出电子传输性,采用以下结构。

[0125] 如图14所示,本发明第2实施方式的第2变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1E具有处理槽7B、电解质膜(锂补充用锂离子传导性电解质膜)21、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、第1电极31、第2电极32、第3电极33、第4电极41、第5电极42A、副电极43、第6电极44、副电极43、电源51、电源(锂补充用电源)53、电源54、电源55、离子交换膜6和搅拌器(循环机构)8。处理槽7B通过离子交换膜6和电解质膜21、22,依次分隔成用于收容含Li水溶液SW的原料槽1y、用于收容含Li水溶液FS'的补充槽(锂补充槽)1z、用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11、用于收容⁶Li回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这4个槽。锂同位素浓缩装置1E相对于第2实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D(参照图12),构成为,使第5电极42A与第4电极41同样为多孔结构且与电解质膜21接触,且追加了副电极43和电源54,其中,副电极43在供给槽11内与第5电极42A相对且与电解质膜21及第5电极42A分离设置,电源54连接于电极42A、43间。除此以外的结构与所述变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D同样,根据需要,也可以设置冷却装置、液面传感器、排气机构等。

[0126] 第5电极42A与第4电极41成一对,是用于对电解质膜21的两表面间施加电压的电极,另外,是用于在含Li水溶液FS中相对提高电解质膜21的供给槽11侧的表面(背面)的电位的电极。因此,第5电极42A具有多孔结构,与电解质膜21的供给槽11侧的表面接触设置。第5电极42A由具有电子传导性且即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,还优选为对下式(1)的反应和下式(4)的反应具有催化活性的材料,还优选为容易加工成上述形状的材料。作为这电极材料,第5电极42A例如优选为铂(Pt)。

[化学式19]



[0127] 副电极43是用于在含Li水溶液FS中形成比电解质膜21的背面低的电位的电极,另外,是与第4电极41成一对,用于施加电压的电极。因此,副电极43在供给槽11内,以不与电解质膜21及第5电极42A接触的方式,且与第5电极42A相对设置,优选为与第5电极42A平行

配置。并且,如后述那样,副电极43优选为以不发生短路的程度接近第5电极42A而配置。另外,副电极43优选为网状等形状,以增大其与含Li水溶液FS的接触面积。副电极43由具有电子传导性且即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,还优选为对下式(2)的反应具有催化活性的材料。作为这种电极材料,副电极43例如优选为铂(Pt)。或者,副电极43还能够适用在比发生下式(2)的反应的电位低的电位下稳定的(C)、铜(Cu)、或者不锈钢,更优选为使这些表面承载有作为催化剂发挥作用的Pt的微粒。

[化学式20]

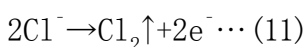
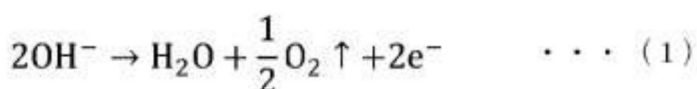


[0128] 电源54与电源53同样是直流电源,正极连接于第5电极42A,负极连接于副电极43,即与电源53的负极串联连接。电源54施加电压V4,在含Li水溶液FS中形成比电解质膜21的背面低的电位,抑制电解质膜21的电子传导性的表达。

[0129] 参照图15对基于本发明第2实施方式的第2变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法进行说明。在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1E中,在补充槽1z和供给槽11中收容纯水作为含Li水溶液FS'、FS。并且,与第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D(参照图13)同样,首先,驱动电源55,使含有Li⁺的阳离子从收容于原料槽1y的含Li水溶液SW进行移动,当含Li水溶液FS'中的Li⁺达到一定的浓度时,优选为进一步开始电源53、54的驱动。下面,对Li⁺从补充槽1z内的含Li水溶液FS'向供给槽11内的含Li水溶液FS的移动进行说明。另外,在图15中,省略搅拌器8。

[0130] 在锂同位素浓缩装置1E中,能够将串联连接的电源55、电源53和电源54视为1个电源(称为电源55-53-54)。同样,能够将电源53和电源54视为1个电源(称为电源53-54)。电源55-53-54对第6电极44施加相对于副电极43为正的电压(V5+V3+V4)。同时,电源53-54对第4电极41施加相对于副电极43为正的电压(V3+V4)。于是,在原料槽1y和补充槽1z中,与上述的锂同位素浓缩装置1D同样,在第6电极44、第4电极41各自附近发生下式(1)的反应,并且在第6电极44附近发生下式(11)的反应,伴随于此,在第4电极41附近发生含Li水溶液FS'中的Li⁺向电解质膜21中移动的下式(3)的反应。

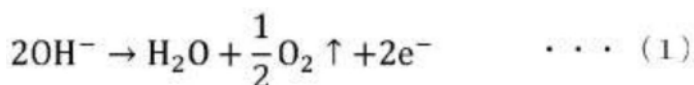
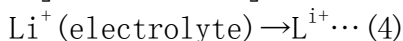
[化学式21]



[0131] 另一方面,在供给槽11中发生以下的反应。在副电极43附近,通过由电源53-54施加电压(V3+V4),且含Li水溶液FS中的H₂O被供给电子e⁻,由此发生下式(2)的反应,产生H₂和OH⁻。于是,在副电极43附近H⁺减少,因此,在电解质膜21的背面即第5电极42A附近,发生电解质膜21中的Li⁺向含Li水溶液FS移动的下式(4)的反应。另外,同时,相对于副电极43,电源54对第5电极42A施加基于电压V3、V5的规定大小的正的电压V4。于是,在第5电极42A附近,含Li水溶液FS中的OH⁻发生下式(1)的反应,向第5电极42A释放电子e⁻,产生H₂O和O₂。其结果,在第5电极42A附近,发生下式(1)的反应和下式(4)的反应导致的使阳离子过剩的电荷的不均衡。但是,为了补偿下式(2)的反应导致的在副电极43附近发生的阳离子不足,Li⁺迅速从第5电极42A附近向副电极43附近移动,结果,含Li水溶液FS中的电荷的不均衡被消除。

另外,在后面对电压V3与电压V4的大小的相对关系进行说明。

[化学式22]



[0132] 在本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1E中,施加电压V5产生的效果与第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1D同样。并且,在本变形例中,通过施加电压V4,在含Li水溶液FS产生以第5电极42A为正的合适的电位差。于是,从副电极43向含Li水溶液FS供给的电子 e^- 从电解质膜21的背面的第5电极42A向电源54的正极移动,第5电极42A的电位较高地维持在产生 O_2 的电位程度。由于产生 O_2 的电位比构成电解质膜21的过渡金属离子的还原电位高,因此,电解质膜21与两表面的电位差无关而不传导电子 e^- 。因此,能够将电压V3设定为使电解质膜21达到构成电解质膜21的至少一种过渡金属离子的还原电位的施加电压以上的大电压。换言之,当不施加电压V4而施加如此大的电压V3时,在电解质膜21中从其负极侧(供给槽11侧)的表面获取电子 e^- 而使过渡金属离子还原。但是,在本变形例中,如上所述,通过施加电压V4,电解质膜21不达到过渡金属离子的还原电位,电解质膜21不传输电子 e^- 。

[0133] 当电压V4相对于电解质膜21的两表面间的电位差即电压V3不足够大时,电流从第5电极42A向电源53的负极流动,即第5电极42A接收电子 e^- ,在附近发生式(2)的反应而产生 H_2 。其结果,电解质膜21表现出电子传输性。因此,电压V4为电流不从第5电极42A向电源53的负极流动的大小。但是,在这样的大小下,随着电压V4变得更大,从电源54向第5电极42A流动的电流增大,第5电极42A附近的 O_2 的产生(式(1)的反应)和副电极43附近的 H_2 的产生(式(2)的反应)增大 Li^+ 的移动量的增加量以上,能量效率降低。另外,电压V5低于在第4电极41、第5电极42A附近产生 H_2 的电压,在该范围内越大则越能加快 Li^+ 向含Li水溶液FS移动。在本变形例中,电压V5即使为如在第1变形例中说明的那样对水的电解的理论电压的基础上考虑到电极44、41的电极性能等后的值以上,如果电压V4比电压V3、电压V5大一定程度,则电解质膜21的两表面各自的电位也不下降到 H_2 的产生电位以下,因此,电压V3、电压V5能够设定到更大的值。但是,如上所述,如果电压V4过大,则能量效率降低。因此,与第1变形例同样,也可以在第4电极41串联连接电流计,并且在第5电极42A串联连接电流计(在电源53和电源54的连接部与第5电极42A之间连接电流计),一边测量各自的电流一边施加电压V3、V5、V4(参照专利文献5)。

[0134] 如果含Li水溶液FS成为作为目标的 Li^+ 浓度的、例如饱和LiOH水溶液,则驱动电源51,开始同位素浓缩。另外,如在上述实施方式中说明的那样, Li^+ 的基于电化学势差的电解质膜21中的 Li^+ 迁移率能够高于仅基于化学势差的电解质膜22中的 Li^+ 迁移率,因此,降低电压V3的电压,还能够根据需要降低电压V5的电压,使电源54停止(参照图14、图13)。

[0135] 第2实施方式及其变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1C、1D、1E还能够构成为与第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A(参照图7)的供给槽11相连接。同样,锂同位素浓缩装置1C、1D、1E还能够构成为与锂同位素浓缩装置1B(参照图8)、多级式锂同位素浓缩装置10(参照图9)的供给槽11相连接。

[0136] (第3实施方式)

根据第1实施方式,在图4B所示的刚开始施加电压后,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 中的 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 的同位素比与含Li水溶液FS中的 Li^+ 相同。但是,由于 $^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$ 的移动速度的差异,与含Li水溶液FS的 ^6Li 同位素比($^6\text{Li}/(^7\text{Li}+^6\text{Li})$)相比, $^6\text{Li}^+$ 更多地向电解质膜2的Li位缺陷移动。并且, $^6\text{Li}^+$ 在电解质膜2中的Li位缺陷间的移动、以及向 ^6Li 回收用水溶液ES中的移动也更快。其结果,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 中的 $^6\text{Li}^+$ 减少得更多。然后,新的 $^7\text{Li}^+$ 、 $^6\text{Li}^+$ 从含Li水溶液FS中以该同位素比吸附在表面的空出的部位。通过重复这样的行为,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比逐渐降低。并且,由于残留在含Li水溶液FS中的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比降低,因此,新吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比降低,其结果,在电解质膜2中移动的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比显著降低。详细而言,移动的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比在刚开始施加电压+V1后最大,在此之后,随着施加时间的经过而呈指数函数式降低(参照专利文献4)。并且,移动的 Li^+ 中低速的 $^7\text{Li}^+$ 的同位素比增加,据此,总 Li^+ ($^7\text{Li}^++^6\text{Li}^+$)的每单位时间的移动量减少。

[0137] 因此,为了提取刚开始施加电压后的状态,采用以下结构。下面,对本发明第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置进行说明。

[0138] (锂同位素浓缩装置)

如图16所示,本发明第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F具有处理槽7、电解质膜(锂离子传导性电解质膜)2、第1电极31、第2电极32、第3电极33、内置有电源51的电源装置5、和搅拌器(循环机构)8。处理槽7通过电解质膜2,被分隔为用于收容含Li水溶液FS的供给槽(第1槽)11和用于收容 ^6Li 回收用水溶液ES的回收槽(第2槽)12这2个槽。锂同位素浓缩装置1F相对于第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1(参照图1),构成为,在电源51连接开关元件 $5s_1$,反复短时间的电压施加,且期间夹杂停止电压施加。锂同位素浓缩装置1F的电源装置5以外的结构与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1同样,根据需要,也可以设置冷却装置、液面传感器、排气机构等。

[0139] 电源装置5构成为,具有电源51、与电源51相连接的开关元件 $5s_1$ 、和开关元件 $5s_1$ 的驱动电路,由电源51间歇地施加直流电压。开关元件 $5s_1$ 切换电源51的接通/断开即与电极32、33的连接/切断,在图16中,将电源51的负极与第3电极33相连接。电源装置5优选为电源51内置电容器等且时间响应性高,以使其理想地输出图17所示的那样的矩形波。

[0140] (锂同位素浓缩方法)

本发明第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩方法与第1实施方式同样,对第1电极31和第2电极32施加相对于第3电极33为正的电压V1(电压+V1),但仅短时间施加电压+V1,暂时停止电压施加之后,重复短时间施加电压+V1。这样,通过短时间施加电压+V1而使 Li^+ 少量移动之后,通过停止施加而成为开始施加电压前的状态或者接近开始施加电压前的状态(初始化)。在开始施加电压+V1且 Li^+ 的移动进行一定程度的时间点,如上所述,关于吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ , $^6\text{Li}^+$ 优先向电解质膜2中移动,据此,认为在该时间点, ^6Li 同位素比低于残留在含Li水溶液FS中的 Li^+ (参照图4C)。当停止施加电压+V1而成为无施加状态时,含Li水溶液FS中的第1电极31附近的式(1)的反应、 ^6Li 回收用水溶液ES中的电极32、33各自附近的式(1)、式(2)的反应停止,因此,为了补偿电荷的不均衡的在电解质膜2中的 Li^+ 的移动停止。其结果,含Li水溶液FS中、 ^6Li 回收用水溶液ES中的 Li^+ 分别漂浮在水溶液FS、ES中,反复吸附于电解质膜2的表面、背面或者从电解质膜2的表面、背面分离(参照图4A)。

[0141] 当从该状态再次开始施加电压+V1时,如图4B所示, Li^+ 重新吸附在电解质膜2的表面。吸附在电解质膜2的表面的该 Li^+ 的同位素比与该时间点的含Li水溶液FS中的 Li^+ 相同。因此, ^6Li 同位素比变得比即将停止上一次施加电压+V1前(参照图4C)吸附在电解质膜2的表面的 Li^+ 高。其结果,即使在这一次的电压+V1的短时间施加中也能够回收 ^6Li 同位素比高的Li。这样,通过重复电压+V1的短时间施加,与如第1实施方式那样连续施加电压+V1相比,能够回收 ^6Li 同位素比进一步高的Li,且能够增多单位通电时间的Li回收量。

[0142] 电压+V1的一次连续施加时间(电渗析期间) t_{ED} 和施加停止时间($t_{\text{Cyc}}-t_{\text{ED}}$ 、 t_{Cyc} :周期)没有特别地规定(参照图17),优选分别设定为使 ^6Li 的回收效率变得足够高。电渗析期间 t_{ED} 越短则回收的Li的 ^6Li 同位素比越高,具体而言,优选在1秒以下,更优选为0.5秒左右。如果施加停止时间($t_{\text{Cyc}}-t_{\text{ED}}$)短,则通过上一次的电压+V1施加而吸附于电解质膜2的表面的 ^7Li 的同位素比高的 Li^+ 将无法充分脱离而残留下来,因此,无法充分获得电压的间歇性施加带来的效果。另一方面,如果施加停止时间过长,则电渗析期间 t_{ED} 相对于周期 t_{Cyc} 的比变低,时间效率(生产率)降低。

[0143] 图16所示的锂同位素浓缩装置1F构成为第1电极31和第2电极32始终相连接,但也可以构成为,电源51在断开时解除第1电极31和第2电极32的连接。但是,优选构成为,防止电源51接通时第1电极31和第2电极32断开,即防止仅第1电极31或者第2电极32中的一方与电源51相连接。当对第1电极31或第2电极32中的一方和第3电极33之间施加电压时,即使发生水的电解反应, Li^+ 在电解质膜2中也不移动,或者,电解质膜2中的移动产生的同位素分离系数也小,能量效率降低。

[0144] 本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1同样,能够向供给槽11填充回收槽12的Li回收后的 ^6Li 回收用水溶液ES,且更换为新的 ^6Li 回收用水溶液ES(纯水),重复运行直到得到所期望的 ^6Li 同位素比的 ^6Li 回收用水溶液ES为止。另外,锂同位素浓缩装置1F与第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1B(参照图8)同样,也能够第2电极32与第3电极33之间进一步通过1张以上的电解质膜2将回收槽12分隔成2个以上的槽而成为级联结构。

[0145] (多级式锂同位素浓缩装置)

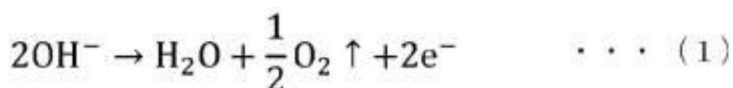
本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1同样,能够利用管等将回收槽12和另一锂同位素浓缩装置1F的供给槽11相连接,成为阶段性地浓缩 ^6Li 的多级式锂同位素浓缩装置。另外,通过将锂同位素浓缩装置1F的回收槽12与另一锂同位素浓缩装置1F的供给槽11一体化连接的级联结构,能够成为第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10(参照图9)那样的多级式锂同位素浓缩装置。在这种多级式锂同位素浓缩装置中,多个电源装置5可以同步也可以不同步,并且周期 t_{Cyc} 和电渗析期间 t_{ED} 也可以不同,或者,连续施加的电源装置5(电源51)和间歇施加的电源装置5也可以共存。

[0146] 本实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置通过调整周期以使相邻的电源装置不同时施加电压,能够使分别配置在一体化的回收槽12和供给槽11中的第3电极33和第1电极31一体化。即,如图18所示,本发明第3实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10A具有处理槽7A、4个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25、与电解质膜22、23、24、25的表面(图中左侧的表面)相对配置的第1电极31、覆盖电解质膜22、23、24、25的背面的第

2电极32、在回收侧的端部的槽15内与第2电极32相对配置的第3电极33、和内置有4台电源51的电源装置50,其中,4个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25以在一方向上将处理槽7A分隔成5个槽11、12、13、14、15的方式隔开间隔平行配置。多级式锂同位素浓缩装置10A还在槽11、12、13、14、15各自的槽内具有搅拌器(循环机构)8。

[0147] 多级式锂同位素浓缩装置10A为将4台锂同位素浓缩装置1F以各自的处理槽7一体化成处理槽7A的方式连接的结构,相邻的2台锂同位素浓缩装置1、1中的一方的回收槽12兼作另一方的供给槽11。并且,配置在另一方的供给槽11内的第1电极31兼做这一方的回收槽12的第3电极33。即,槽12、13、14各自的槽内的第1电极31兼作第3电极33。因此,这些第1电极31优选为由对下式(1)的反应和下式(2)的反应具有催化活性的材料形成。另外,在槽12、13、14各自的槽内,第1电极31优选为以不会短路的程度接近与在其供给侧相向的第2电极32配置,以使第1电极31与第2电极32之间的电阻作为第2电极32、第3电极33间的电阻 R_{ES} (参照图3)而变得足够低。因此,除了两端的槽11、15以外的各槽优选为在处理槽7A的分隔方向(连接方向)上较短。本实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10A通过这种结构,能够抑制零部件数,并且能够在连接方向上缩小而小型化。另外,与锂同位素浓缩装置1同样,第1电极31也可以具有多孔结构,且与电解质膜22、23、24、25各自的表面接触设置。

[化学式23]



[0148] 电源装置50从供给侧起依次具有分别具有电源51的4台电源装置5A1、5A2、5A3、5A4。电源装置5A1、5A2、5A3、5A4分别相当于锂同位素浓缩装置1F的电源装置5,在不特别区分的情况下,适宜地称为电源装置5A。电源装置5A与电源装置5同样,为了间歇施加直流电压,还具有构成同时进行连接/切断的3极开关的开关元件 $5s_{a1}$ 、 $5s_{a2}$ 、 $5s_c$ (适宜地统称为开关元件5s)。开关元件 $5s_{a1}$ 、 $5s_{a2}$ 将中间夹着1个电解质膜2而相向的第1电极31和第2电极32均连接于电源51的正极。开关元件 $5s_c$ 将电源51的负极连接于与连接于电源51的正极的第2电极32配置在同一槽内的第3电极33或者第1电极31。

[0149] 电源装置50还构成为,相邻的锂同位素浓缩装置1F的电源装置5A不同时将电源51连接于电极31、32、33,即不同时连接开关元件5s。因此,将相邻的2台或3台以上的锂同位素浓缩装置1F的电源装置5A作为一组,由各组逐台交替连接开关元件5s。在此,将相邻的2台锂同位素浓缩装置1的电源装置5A作为一组,电源装置5A1和电源装置5A3、电源装置5A2和电源装置5A4分别同步驱动。另外,在图18中,电源装置50的同步的电源装置5A的电源51彼此串联连接,电源装置5A1的电源51的负极和电源装置5A3的电源51的正极相连接,电源装置5A2的电源51的负极和电源装置5A4的电源51的正极相连接,并且,电源装置5A1、5A2的电源51的正极以基准电位接地。或者,电源装置50的电源51也可以不相互连接,在该情况下,优选为任一电源装置5A的电源51均不接地,或者仅将同步的电源装置5A中的1台接地。另外,电源装置50也可以构成为,在同步的电源装置5A1和电源装置5A3、电源装置5A2和电源装置5A4中分别具有1台电源51。为了不在槽12、13、14、15的相邻的2个槽中同时对1个槽内的2个电极间施加电压+V1,电源装置50将电源51连接,并且电源51连接时使隔着电解质膜2而相向的第1电极31和第2电极32短路即可,图18所示的电路结构为一例。

[0150] 多级式锂同位素浓缩装置10A为,电源装置5A1和电源装置5A3、电源装置5A2和电源装置5A4分别同步,且以电源装置5A不同时对彼此相邻的锂同位素浓缩装置1F施加电压+V1的方式进行驱动。因此,所有的电源装置5A设定为周期 t_{Cyc} 相同,且电渗析期间 t_{ED} 小于周期 t_{Cyc} 的 $1/2$ ($t_{\text{ED}} < t_{\text{Cyc}}/2$)。并且,由电源装置5A1、5A3和电源装置5A2、5A4以电渗析期间 t_{ED} 不重叠的方式来驱动。下面,参照图19A和图19B,对基于多级式锂同位素浓缩装置10A的锂同位素浓缩方法进行说明。另外,在图19A和图19B中,将电源装置5A1、5A2、5A3、5A4各自的电源51表示为电源51(1)、51(2)、51(3)、51(4)。另外,在图19A和图19B所示的多级式锂同位素浓缩装置10A中省略搅拌器8。

[0151] 如图19A所示,当电源装置5A1、5A3通过开关元件5s连接电源51(1)、51(3)来施加电压+V1时,电源装置5A2、5A4将开关元件5s断开。据此,分别夹着电解质膜22、24而相向的第1电极31和第2电极32短路,并且连接于电源51(1)、51(3)的正极,与该第2电极32位于相同的槽12、14内的第1电极31连接于负极,另一方面,槽13内的第2电极32、槽15内的第2电极32和第3电极33成为开路状态。此时,在槽12、14内,第1电极31连接于电源51(1)、51(3)的负极作为第3电极33发挥作用,在第2电极32-第1电极31间产生电场+E1。于是, Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS透过电解质膜22向槽12内的水溶液 ES_1 流动,从槽13内的水溶液 ES_2 透过电解质膜24向槽14内的水溶液 ES_3 流动。并且,由于在电解质膜22、24的背面的第2电极32与表面侧(供给侧)的水溶液FS、 ES_2 之间没有电位差,因此,上述的 Li^+ 的移动仅通过化学势差来进行。另一方面,在电解质膜23(水溶液 ES_1 -水溶液 ES_2 间)、电解质膜25(水溶液 ES_3 -水溶液 ES_4 间)中, Li^+ 不移动。

[0152] 接着,如图19B所示,当电源装置5A2、5A4通过开关元件5s连接电源51(2)、51(4)来施加电压+V1时,电源装置5A1、5A3断开开关元件5s。据此,分别夹着电解质膜23、25而相向的第1电极31和第2电极32短路,并且连接于电源51(2)、51(4)的正极,与该第2电极32位于相同的槽13内的第1电极31、槽14内的第3电极33连接于负极,另一方面,槽12、14内的第2电极32成为开路状态。此时,槽13内的第1电极31与电源51(2)的负极相连接,作为第3电极33发挥作用,在槽13、15内,在第2电极32-第1电极31(第3电极33)间产生电场+E1。于是, Li^+ 从槽12内的水溶液 ES_1 透过电解质膜23向槽13内的水溶液 ES_2 移动,从槽14内的水溶液 ES_3 透过电解质膜25向槽15内的水溶液 ES_4 移动。并且,由于在电解质膜23、25的背面的第2电极32与表面侧(供给侧)的水溶液 ES_1 、 ES_3 之间没有电位差,因此,上述的 Li^+ 的移动仅通过化学势差进行。另一方面,在电解质膜22(水溶液FS-水溶液 ES_1 间)、电解质膜24(水溶液 ES_2 -水溶液 ES_3 间)中, Li^+ 不移动。

[0153] 另外,由于在电解质膜22的供给侧的槽11内的第1电极31与回收侧的水溶液 ES_1 之间没有产生电场,因此,图19A所示的因之前在电解质膜22中移动而吸附于电解质膜22的表面的 Li^+ 脱离而在水溶液FS中漂浮。同样,由于在电解质膜24的供给侧的槽13内的第1电极31与回收侧的水溶液 ES_3 之间没有产生电场,因此,由于在电解质膜24中移动而吸附于电解质膜24的表面的 Li^+ 脱离而在水溶液 ES_2 中漂浮。另一方面,如图19A所示,由于当电源装置5A1、5A3的开关元件5s处于连接状态时,在电解质膜23的供给侧的槽12内的第1电极31与回收侧的水溶液 ES_2 之间没有产生电场,因此,图19B所示的因之前在电解质膜23中移动而吸附于电解质膜23的表面的 Li^+ 脱离而在水溶液 ES_1 中漂浮。同样,由于在电解质膜25的供给侧的槽14内的第1电极31与回收侧的水溶液 ES_4 之间没有产生电场,因此,在电解质膜25中移

动而吸附于电解质膜25的表面的 Li^+ 脱离而在水溶液 ES_3 中漂浮。

[0154] 这样,多级式锂同位素浓缩装置10A通过电源装置5A1、5A3和电源装置5A2、5A4交替切换开关元件5s的连接/切断来运行。据此,间歇施加电压+V1,在槽12、14和槽13、15中交替在各槽内产生电场+E1,因此能够增大每一电解质膜2的同位素分离系数。

[0155] 另外,本实施方式与基于多级式锂同位素浓缩装置10的锂同位素浓缩方法同样,优选为在刚刚开始运行后,使 Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS向槽12内的纯水即水溶液 ES_1 移动,即,使 Li^+ 仅在电解质膜22中移动来提高水溶液 ES_1 的 Li^+ 浓度。因此,只驱动电源装置5A1。并且,如果水溶液 ES_1 达到规定的 Li^+ 浓度,进一步驱动电源装置5A2,与电源装置5A1交替切换开关元件5s的连接/切断。如果水溶液 ES_2 达到规定的 Li^+ 浓度,则进一步与电源装置5A1同步驱动电源装置5A3。最终,驱动电源装置50的所有的电源装置5A。

[0156] 多级式锂同位素浓缩装置10A与多级式锂同位素浓缩装置10同样,连接越多台的锂同位素浓缩装置1F,则越能从回收侧的端部的槽回收 ^6Li 同位素比高的Li。在该情况下,电源装置50将间隔1台的电源装置5A1、5A3、5A5、...作为一组进行同步,将电源装置5A2、5A4、5A6、...作为一组进行同步,将两组交替进行连接/切断。另外,多级式锂同位素浓缩装置10A也可以构成为,电源装置50将相邻的3台以上的电源装置5A作为一组来驱动。例如,通过将电渗析期间 t_{ED} 设定为小于周期 t_{CYC} 的 $1/3$ ($t_{\text{ED}} < t_{\text{CYC}}/3$),能够将相邻的3台电源装置5A作为一组。在该情况下,电源装置5A1、5A4、5A7、...同步,电源装置5A2、5A5、5A8、...同步,电源装置5A3、5A6、5A9、...同步。

[0157] 另外,多级式锂同位素浓缩装置10A与多级式锂同位素浓缩装置10同样,也可以为,在一处或两处使锂同位素浓缩装置1F弯曲 90° 而连接,将相邻的电解质膜2、2彼此垂直地配置。在由彼此垂直地配置的电解质膜2、2分隔的弯曲部的槽内,第1电极31不兼作第3电极33,即将第3电极33和第1电极31双方以彼此垂直且不短路的方式分离配置。

[0158] 关于第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A(参照图7),与第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F同样,能够具有将电源51连接于开关元件 $5s_1$ 的内置的电源装置5。另外,能够将2台以上这样的锂同位素浓缩装置以各自的处理槽7为一体化的方式连接,构成多级式锂同位素浓缩装置,并且,与多级式锂同位素浓缩装置10A同样,能够使分别配置于一体化的回收槽12和供给槽11的第1电极31A和第3电极33A一体化。

[0159] 本实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F及多级式锂同位素浓缩装置10A与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1及多级式锂同位素浓缩装置10同样,还能够构成为如第2实施方式及其变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1C、1D、1E(图10~图15)那样追加用于对含Li水溶液FS补充 Li^+ 的结构。

[0160] (第1变形例)

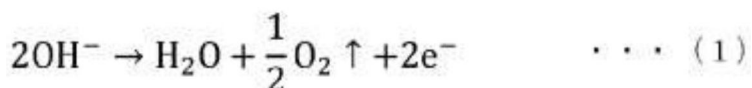
在第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置中,通过间歇地施加电压,能够进一步增大同位素分离系数。但是,在无施加电压状态下,使吸附于电解质膜的表面的锂离子充分脱离为止较花费时间,难以兼顾 ^6Li 的高浓缩化和生产率提高。因此,为了使锂离子主动地从电解质膜脱离,采用以下结构。下面,对本发明第3实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置进行说明。

[0161] 如图20所示,本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G具有处理槽7、将处理槽7分隔成供给槽(第1槽)11和回收槽(第2槽)12这两个槽的电解质膜(锂

离子传导性电解质膜) 2、第1电极31B、第2电极32、第3电极33、副电极34、内置有电源51及副电源52的电源装置5G、以及搅拌器(循环机构) 8。第1电极31B和第2电极32具有多孔结构,第1电极31B覆盖电解质膜2的供给槽11侧的表面而设置,第2电极32覆盖回收槽12侧的表面而设置。第3电极33在回收槽12内,与电解质膜2和第2电极32分离设置。副电极34在供给槽11内,与电解质膜2和第1电极31B分离设置。电源51的正极连接于第1电极31B及第2电极32,负极连接于第3电极33。副电源52的正极连接于第1电极31B,负极连接于副电极34。因此,本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G相对于图16所示的第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F构成为,在供给槽11内,将第1电极31代替为与电解质膜2的表面接触设置的第1电极31B,还追加副电极34,且追加连接于这些第1电极31B和副电极34的副电源52。除此以外的结构与锂同位素浓缩装置1F同样,根据需要,也可以设置冷却装置、液面传感器、排气机构等。

[0162] 第1电极31B与第1实施方式的第1电极31同样,设置在供给槽11内,并且与电解质膜2的表面接触设置。这样的第1电极31B与第2电极32同样,具有网状等多孔结构,以一方面对电解质膜2的大范围施加电压,另一方面使含Li水溶液FS与电解质膜2的表面的足够的面积相接触。第1电极31B还优选为对下式(1)的反应和下式(3)的反应具有催化活性的材料,另外,优选为容易加工成上述形状的材料。作为这种电极材料,第1电极31B优选为例如铂(Pt)。

[化学式24]



[0163] 副电极34是用于在含Li水溶液FS中形成比电解质膜2的表面低的电位的电极。因此,副电极34在供给槽11内,以不与电解质膜2及第1电极31B接触的方式来配置,优选为与第1电极31B平行配置。并且,如后述那样,为了使含Li水溶液FS所产生的电场E2(参照图22)相对于在副电极34与第1电极31B之间施加的电压V2更强,副电极34优选为以不会发生短路的程度接近第1电极31B而配置。另外,副电极34优选为水溶液能通过的网状等形状,以增大其与含Li水溶液FS的接触面积,并且在供给槽11内与电解质膜2的表面(第1电极31B)接触的含Li水溶液FS能不断更换。副电极34与第1电极31B同样,优选为由具有电子传导性且即使在含Li水溶液FS中施加电压时也稳定的电极材料形成,且优选为容易加工成上述形状的材料。作为这种电极材料,副电极34例如优选为铂(Pt),或者还能够适用碳(C)。

[0164] 电源装置5G具有2台直流电源51、52,还具有开关元件5S₁、5S₂及其驱动电路,分别从电源51、52交替施加直流电压。换言之,电源装置5G具有一方的接通和另一方的断开同步的2台直流脉冲电源。电源51是主电源,与第1实施方式同样,利用开关元件5S₁对第1电极31B和第2电极32间歇施加相对于第3电极33为正的电压V1(电压+V1)。副电源52的正极连接于第1电极31B,负极连接于副电极34,如图21所示,在电源51未施加电压+V1时,相对于第1电极31B对副电极34施加负的电压V2(电压-V2)。电源51、52优选为内置电容器等且时间响应性高,以使其理想地输出图21所示的矩形波。电压V1的大小与第1实施方式同样,在发生水的电解反应的电压以上。电压V2优选为低于在含Li水溶液FS中发生水的电解反应的电压。

[0165] 开关元件 $5s_1$ 与第1实施方式同样,切换电源51的负极和第3电极33的连接/切断(电源51的接通/断开)。开关元件 $5s_2$ 将第1电极31B的连接目的地交替切换为第2电极32(和电源51的正极)和副电源52的正极。此时,也可以存在第1电极31B不与任一方连接的期间。但是,与第1实施方式同样,优选为在电源51连接于第2电极32-第3电极33之间时第1电极31B也连接于电源51。因此,优选为,开关元件 $5s_2$ 与开关元件 $5s_1$ 联动,如图20所述,当电源51连接于第2电极32-第3电极33之间(电源51接通)时始终将第1电极31B连接于第2电极32。另一方面,如图22所示,限定于电源51未连接于第2电极32-第3电极33之间(电源51断开)时,将第1电极31B连接于副电源52。在后面叙述关于电压V1、V2的施加的时间的细节。

[0166] 这样,电源装置5G能够对电极31B、32-第3电极33间和副电极34-第1电极31B间交替地分别施加规定的极性和大小的电压V1、V2即可,图20所示的电路结构为一例。例如,作为电源装置可以为,具有将正极与第1电极31B连接的能切换为电压V1、V2的两级的可变电电源,且具有将可变电电源的负极的连接目的地切换为第3电极33和副电极34的开关元件、及切换第1电极31B(可变电电源的正极)和第2电极32的连接及连接解除的开关元件。或者,还能够构成为,经由开关元件将2台直流电源串联连接,由2台直流电源施加电压V1,由1台直流电源施加电压V2(以上未图示)。另外,在图20所示的锂同位素浓缩装置1G中,在电源装置5G对电极31B、32-第3电极33间施加电压+V1时,副电极34成为开路(open)状态,当对副电极34-第1电极31B间施加电压-V2时,第2电极32和第3电极33成为开路状态(参照图22)。或者,电源装置5G也可以构成为,当对电极31B、32-第3电极33间施加电压+V1时,副电极34与第1电极31B以相同电位连接。

[0167] 本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩方法交替进行第1步骤和第2步骤,在第1步骤中,以电极31B、32为正,对设置于电解质膜2的表面的第1电极31B及设置于背面的第2电极32、和在回收槽12内与电解质膜2及第2电极32分离设置的第3电极33之间施加电压V1;在第2步骤中,以副电极34为负,对在供给槽11内与电解质膜2及第1电极31B分离设置的副电极34和第1电极31B之间施加电压V2。下面,参照图20、图22、图23、图2和图4A~4C,对基于本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法进行说明。在图22所述的锂同位素浓缩装置1G中,电源51断开,省略该电源51,另外,省略搅拌器8。

[0168] 在包括刚开始施加之后在内的正施加电压V1时(参照图20)的锂离子的行为如在第1实施方式(参照图2、图4A~4C)中说明的那样。并且,如在第3实施方式中说明的那样,当在施加电压+V1之后停止时,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 开始脱离。然而,这些 Li^+ 为了补偿紧接之前施加电压+V1而导致的电荷的不均衡而被向电解质膜2的深部侧(背面侧)吸引,据此,即使停止施加电压+V1,也不会立即从电解质膜2的表面脱离。因此,在本变形例中,当停止施加电压+V1时,通过副电源52,开始对副电极34施加相对于第1电极31B为负的电压V2(电压-V2)(参照图22)。通过施加电压-V2,在含Li水溶液FS中,发生以电解质膜2的表面附近为正,且以副电极34的附近为负的电位梯度,因此,如图23所示,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 通过静电斥力快速脱离。

[0169] 通过施加电压-V2,能够在短时间内使 Li^+ 从电解质膜2的表面脱离,因此,当停止施加电压-V2,再次开始由电源51施加电压+V1时,如图4B所示, Li^+ 重新吸附于电解质膜2的表面。吸附于电解质膜2的表面的该 Li^+ 与第1实施方式同样, ^6Li 同位素比变得比即将停止上一次施加电压+V1前(参照图4C)吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 高。这样,在停止施加电压+

V1的期间内,通过施加电压-V2,与第1实施方式那样的无施加状态相比, Li^+ 易于从电解质膜2的表面脱离,因此,即使电压+V1的施加停止时间($t_{\text{CYC}}-t_{\text{ED}}$)短也能够充分得到间歇施加的效果。因此,能够缩短用于回收一定量的 ^6Li 的运行时间,提高生产率。

[0170] 电压V2越大,则含Li水溶液FS中的从第1电极31B即电解质膜2的表面向副电极34的电场E2(电场-E2)越强,由此 Li^+ 被高速吸引到副电极34,因此,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 在更短时间内脱离。另一方面,当电压V2即第1电极31B与副电极34的电位差达到某一值以上时,在含Li水溶液FS中发生 H_2O 的电解反应(式(1)、式(2)的反应),能量效率降低。因此,电压V2优选被设定为不会发生 H_2O 的电解反应的程度的大小,且至多小于电压V1。相对于这种电压V2,优选为将副电极34配置为其与第1电极31B的间隔较短,以使电场E2变强。

[0171] 电压-V2的一次连续施加时间(重置期间) t_{RST} 没有特别地规定,优选以 ^6Li 的回收效率变得足够高的方式来设定。重置期间 t_{RST} 只要是通过上一次施加电压+V1而吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 充分脱离,优选为全部脱离的时间即可,即使比该时间长, ^6Li 的回收效率也不会提高,电渗析期间 t_{ED} 与周期 t_{CYC} ($\cong t_{\text{ED}}+t_{\text{RST}}$)的比变低,时间效率(生产率)降低。电场E2越强,即电压V2越大,另外副电极34与第1电极31B的间隔越短,则越能在短时间内获得重置期间 t_{RST} 的效果。

[0172] 另外,优选为不同时施加电压+V1和电压-V2。通过施加电压-V2,在含Li水溶液FS中 Li^+ 在电解质膜2的表面附近变为相对较低的浓度,因此,如果在施加电压+V1时施加电压-V2,则妨碍 Li^+ 从含Li水溶液FS向 ^6Li 回收用水溶液ES移动,能量效率降低。尤其是,在移动的 Li^+ 的 ^6Li 同位素比达到最大的刚开始施加电压+V1后,优选为不施加电压-V2。另一方面,也可以存在不施加电压+V1、-V2双方的无施加期间 t_{int1} 、 t_{int2} ,但是,如果无施加期间 t_{int1} 、 t_{int2} 长则生产率降低。因此,优选为在电压+V1的施加(电渗析期间 t_{ED})停止以后开始电压-V2的施加(重置期间 t_{RST})($t_{\text{int1}} \geq 0$),更优选为在电压+V1的施加停止后,更快速地开始电压-V2的施加,还优选为与电压+V1的施加停止同时开始电压-V2的施加($t_{\text{int1}} = 0$)。另外,优选为在电压-V2的施加(重置期间 t_{RST})停止以后开始电压+V1的施加(电渗析期间 t_{ED})($t_{\text{int2}} \geq 0$),更优选为在电压-V2的施加停止后开始电压+V1的施加($t_{\text{int2}} > 0$)。电压+V1、电压-V2各自的施加开始和停止的时间优选为,按照电源装置5G的时间精度等,设定为不同时施加电压+V1和电压-V2。

[0173] 优选为在电压-V2的施加期间(重置期间 t_{RST}),断开第1电极31B和第2电极32的连接,因此,例如限定于电压+V1的施加期间(电渗析期间 t_{ED})将第1电极31B和第2电极32相连接。如果在施加电压-V2时在第1电极31B连接第2电极32,则根据电压V2的大小, ^6Li 回收用水溶液ES中的 Li^+ 向含Li水溶液FS回流。因此,与第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F(参照图16)同样,还能够构成为将第1电极31B和第2电极32始终连接,但在该情况下,优选将电压V2设定为低于发生水的电解的电压。

[0174] 第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1F(参照图16)为,第1电极31与电解质膜2分离配置。因此,在本变形例中,第1电极31B和副电极34也可以调换配置。即,如图24所示,第3实施方式的第1变形例的另一结构所涉及的锂同位素浓缩装置1H相对于上述变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G(参照图20),具有与电解质膜2分离的第1电极31、与电解质膜2的表面接触的具有多孔结构的副电极34A、和电源装置5H,其中,电源装置5H的副电源52的正极与副电极34A相连接,通过开关元件 $5s_2$ 将第1电极31的连接目的地交替切换为第2电极

32和副电源52的负极。第1电极31为与第1实施方式同样的结构。副电极34A与锂同位素浓缩装置1G的第1电极31B同样具有网状等多孔结构,以使含Li水溶液FS与电解质膜2的表面的足够的面积相接触,另外,优选对下式(3)的反应具有催化活性的材料。另外,当施加电压+V1时,也可以将第1电极31和副电极34A(第1电极31B和副电极34)的双方连接于第2电极32(电源51的正极)。

[化学式25]



[0175] (第2变形例)

在第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G、1H中,当停止施加使 Li^+ 在电解质膜2中移动的电压+V1时,对供给槽11内的副电极34与第1电极31B(第1电极31和副电极34A)之间施加电压-V2来在含Li水溶液FS形成电解质膜2的表面附近的电位高的电位梯度,由此使吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 有效地脱离。但是,在重新开始施加电压+V1的时间点,含Li水溶液FS的 Li^+ 浓度在电解质膜2的表面附近相对变低,因此, Li^+ 再次吸附在电解质膜2的表面为止较花费时间,在刚开始重新施加电压+V1后,电解质膜2中的 Li^+ 的迁移率不变高,能量效率不足。

[0176] 因此,也可以在通过施加电压-V2(第2步骤)使 Li^+ 从电解质膜2的表面暂时脱离(参照图22、图23)后,对副电极34与第1电极31B之间施加使极性颠倒的电压+V2(第3步骤),在电解质膜2的表面附近的 Li^+ 的低浓度化消除之后,重新开始施加电压+V1。因此,锂同位素浓缩装置1G、1H的电源装置5G、5H的副电源52构成为,能够交换极性来施加电压。详细而言,如图25所示,在电源51未施加电压+V1时,副电源52在该电压+V1的一次停止期间中,首先施加电压-V2,接着使极性颠倒,施加电压+V2。

[0177] 如在上述变形例中说明的那样,在施加电压+V1之后,通过施加电压-V2,如图23所示,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 脱离。详细而言, Li^+ 通过静电斥力从带有正电荷的电解质膜2的表面脱离。并且,含Li水溶液FS中的 Li^+ 由于静电引力而偏置分布在副电极34附近,其结果, Li^+ 浓度在电解质膜2的表面附近相对降低。在本变形例所涉及的锂同位素浓缩方法中,通过副电源52施加电压-V2之后,使副电源52的极性颠倒,施加电压+V2。通过施加电压+V2,在含Li水溶液FS中,产生电解质膜2的表面附近为负,且副电极34附近为正的电位梯度。于是,通过上一次施加电压-V2而在副电极34附近偏置分布的 Li^+ 由于静电斥力而迅速远离副电极34,另外, Li^+ 和电解质膜2的表面的静电斥力被迅速解除,电解质膜2的表面附近的相对的 Li^+ 低浓度状态消除。并且,在副电极34附近偏置分布的 Li^+ 、漂浮在含Li水溶液FS中的 Li^+ 通过静电引力而被带有负电荷的电解质膜2的表面吸引,在该附近高浓度化,另外,一部分吸附在表面。此时,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 的同位素比与该时间点的含Li水溶液FS中的 Li^+ 相同。

[0178] 当停止施加电压+V2,再次通过电源51开始施加电压+V1时,如图4B和图4C所示,吸附于电解质膜2的表面的 Li^+ 向电解质膜2中移动。这样,在对副电极34-第1电极31B之间施加电压-V2后使极性颠倒而施加电压+V2之后,重新开始施加电压+V1,据此,在刚开始施加电压+V1之后,能够大量地回收 ^6Li 同位素比高的Li。

[0179] 对副电极34-第1电极31B之间施加的电压的负和正可以不是相同的大小。电压+V2越大,则含Li水溶液FS中的从副电极34向电解质膜2的表面的电场(称为电场+E2)越强, Li^+

越高速从副电极34分离,并且被电解质膜2的表面吸引,因此,电解质膜2的表面附近的 Li^+ 低浓度状态在更短的时间内消除,并且能够使 Li^+ 吸附在电解质膜2的表面。另一方面,如在上述实施方式中说明的那样,优选设定为在含Li水溶液FS不会发生 H_2O 的电解反应的程度的大小的电压。

[0180] 电压+V2的一次连续施加时间(准备期间) t_{PREP} 没有特别地规定,与电渗析期间 t_{ED} 和重置期间 t_{RST} 同样,优选为以 ^6Li 的回收效率变得足够高的方式来设定。准备期间 t_{PREP} 只要是通过上一次施加电压-V2而产生的电解质膜2的表面附近的 Li^+ 低浓度状态被消除的时间即可,并且优选为 Li^+ 在电解质膜2的表面附近高浓度化,更多地吸附于表面。但是,即使在电解质膜2的表面吸附大量的 Li^+ ,刚开始施加电压+V1后 Li^+ 的迁移率的提高也存在极限,另外,如果准备期间 t_{PREP} 长,则相应地,电渗析期间 t_{ED} 与周期 t_{CYC} 的比变低,且生产率降低。与重置期间 t_{RST} 同样,电压V2越大,另外副电极34与第1电极31B的间隔越短,则越能在短时间内获得准备期间 t_{PREP} 的效果。

[0181] 当重置期间 t_{RST} 与准备期间 t_{PREP} 之间的、均未对副电极34-第1电极31B之间施加电压-V2和+V2的无施加期间长,则生产率降低。因此,优选为在电压-V2的施加停止后,更快速地开展电压+V2的施加,如图25所示,还优选为与电压-V2的施加停止同时开始电压+V2的施加。另外,如果在电压+V2的施加(准备期间 t_{PREP})停止后直到开始电压+V1的施加(电渗析期间 t_{ED})为止的无施加期间 t_{int3} 长,则生产率降低,并且电压+V2的施加带来的效果降低。因此,优选为在电压+V2的施加停止后更迅速地开始电压+V1的施加,更优选为与电压+V2的施加停止同时开始电压+V1的施加($t_{\text{int3}}=0$)。另外,也可以在施加电压+V1时(电渗析期间 t_{ED})施加电压+V2。因此,也可以在开始施加电压+V1之后停止电压+V2的施加。在该情况下,准备期间 t_{PREP} 被设定为从电压+V2的施加开始到电压+V1的施加开始为止。

[0182] 本变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G、1H与第1、第3实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1、1F同样,能够向供给槽11填充回收槽12的Li回收后的 ^6Li 回收用水溶液ES,且更换为新的 ^6Li 回收用水溶液ES(纯水),反复运行,直到得到所期望的 ^6Li 同位素比的 ^6Li 回收用水溶液ES为止。另外,锂同位素浓缩装置1G、1H与第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1B(参照图8)同样,还能够第2电极32与第3电极33之间,还通过1张以上的电解质膜2将回收槽12分隔成2以上的槽而构成级联结构。

[0183] 在第1实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1A(参照图7)能够具有锂同位素浓缩装置1G的电源装置5G那样的电源装置,该电源装置将电压切换为V1、V2的两级且切换极性,并且切换与第1电极31A的第2电极32A的连接/切断。根据这种锂同位素浓缩装置,能够使第3电极33A作为锂同位素浓缩装置1G的副电极34发挥作用,执行与第3实施方式的第1变形例所涉及的锂同位素浓缩方法(参照图21)同样的同位素浓缩。详细而言,交替执行第1步骤和第2步骤,在第1步骤中,对第3电极33A施加相对于第1电极31A和第2电极32A为正的电压V1(电压+V1)(参照图7);在第2步骤中,对第3电极33A施加相对于第2电极32A为负的电压V2(电压-V2)。在第2步骤中,优选为解除第1电极31A与第2电极32A的连接而使第1电极31A成为开路状态等。并且,与第3实施方式的第2变形例所涉及的锂同位素浓缩方法(参照图25)同样,在第2步骤之后,也可以执行第3步骤,在第3步骤中,对第3电极33A施加相对于第2电极32A为正的电压V2(电压+V2)。

[0184] (多级式锂同位素浓缩装置)

第3实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G、1H与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1同样,能够通过管等将回收槽12和另一锂同位素浓缩装置1G、1H的供给槽11相连接,构成分阶段浓缩 ^6Li 的多级式锂同位素浓缩装置。另外,通过采用将锂同位素浓缩装置1G、1H的回收槽12与另一锂同位素浓缩装置1G、1H的供给槽11以成为一体化的方式连接的级联结构,能够成为第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10(参照图9)那样的多级式锂同位素浓缩装置。

[0185] 连接有锂同位素浓缩装置1G的多级式锂同位素浓缩装置(省略图示)在除了两端的槽以外的、由电解质膜2、2分隔出两侧的1槽内,从供给侧起依次配置第2电极32、第3电极33、副电极34、第1电极31B。该槽被设计为在分隔方向(连接方向)上具有足够的长度,以使第3电极33和副电极34彼此隔开足够的间隔来配置。详细而言,设计成,即使第3电极33和副电极34中的至少一方连接于电源51或电源52,在这些第3电极33与副电极34之间实质上也不产生电场,或者即使产生电场,也比在相同的槽内产生的电场E1(参照图2)和电场E2(参照图22)足够弱。另外,连接有锂同位素浓缩装置1H的多级式锂同位素浓缩装置在除了两端的槽以外的、由电解质膜2、2分隔出两侧的1槽内,从供给侧起依次配置有第2电极32、第3电极33、第1电极31、副电极34A,因此,能够将第3电极33和第1电极31彼此隔开足够的间隔配置。

[0186] 基于本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置的锂同位素浓缩方法与基于锂同位素浓缩装置1G、1H的方法同样。另外,与基于第1实施方式所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10的方法同样,优选为,首先使 Li^+ 仅在从供给侧起第1个槽(槽11)和第2个槽(槽12)之间移动,使槽12的水溶液 E_{s1} 达到规定的 Li^+ 浓度。

[0187] 连接有第3实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G的多级式锂同位素浓缩装置通过调整周期以使相邻的电源装置不同时施加正的电压,能够使分别配置在一体化的回收槽12和供给槽11中的第3电极33和副电极34一体化。即,如图26所示,本发明第3实施方式的第1变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10B具有处理槽7A、4个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25、覆盖电解质膜22、23、24、25的表面(图中的左侧的表面)的第1电极31B、覆盖电解质膜22、23、24、25的背面的第2电极32、与第2电极32相对配置的第3电极33、在供给侧的端部的槽11内与第1电极31B相对配置的副电极34、以及分别内置有4台电源51和副电源52的电源装置50B,其中,4个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25以在一方向上将处理槽7A分隔成5个槽11、12、13、14、15的方式隔开间隔平行配置。

[0188] 多级式锂同位素浓缩装置10B为将4台锂同位素浓缩装置1G(参照图20)以各自的处理槽7一体化为处理槽7A的方式连接的结构,相邻的2台锂同位素浓缩装置1G、1G中的一方的回收槽12兼作另一方的供给槽11。并且,配置这一方的回收槽12中的第3电极33兼作配置在另一方的供给槽11中的副电极34。即,槽12、13、14各自的槽内的第3电极33兼作副电极34。另外,在槽12、13、14各自的槽内,第3电极33优选为以不会短路的程度接近第1电极31B而配置,以使第3电极33与在其回收侧相向的第1电极31B之间的电阻足够低。因此,除了两端的槽11、15以外的各槽优选为在处理槽7A的分隔方向(连接方向)上较短。本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10B通过这种结构,能够抑制零部件数,并且能够在连接方向上缩小而小型化。

[0189] 电源装置50B从供给侧起依次具有分别具有电源51和副电源52的4台电源装置

5B1、5B2、5B3、5B4。电源装置5B1、5B2、5B3、5B4分别相当于锂同位素浓缩装置1G的电源装置5G,在不特别区分的情况下,适宜地称为电源装置5B。电源装置5B与电源装置5G同样,为了电源51和副电源52交替施加直流电压,还具有构成同时进行连接/切断的3极开关的开关元件 $5s_{1a1}$ 、 $5s_{1a2}$ 、 $5s_{1c}$ (适宜地统称为开关元件 $5s_1$)、和构成2极开关的开关元件 $5s_{2a}$ 、 $5s_{2c}$ (适宜地统称为开关元件 $5s_2$)。在各电源装置5B中构成为,开关元件 $5s_1$ 和开关元件 $5s_2$ 不同时连接。开关元件 $5s_{1a1}$ 、 $5s_{1a2}$ 将之间夹着1个电解质膜2而相向的第1电极31B和第2电极32均连接于电源51的正极。开关元件 $5s_{1c}$ 将电源51的负极连接于与连接于电源51的正极的第2电极32配置在同一槽内的第3电极33。开关元件 $5s_{2a}$ 、 $5s_{2c}$ 将副电源52的正极和负极分别连接于被配置在同一槽内的第1电极31B和第3电极33或者副电极34。另外,第3电极33兼作副电极34,因此,相邻的电源装置5B的开关元件 $5s_{1c}$ 兼作开关元件 $5s_{2c}$ 。

[0190] 电源装置50B还构成为,相邻的锂同位素浓缩装置1G的电源装置5B不同时将电源51连接于电极31B、32、33,即不同时连接开关元件 $5s_1$ 。电源装置50B还可以在相邻的电源装置5B中的一方连接电源51时,另一方将副电源52连接于第1电极31B、和第3电极33或者副电极34。因此,将相邻的2台或者3台以上的锂同位素浓缩装置1G的电源装置5B作为一组,由各组逐台交替连接开关元件 $5s_1$ 。在此,将相邻的2台电源装置5B作为一组,电源装置5B1和电源装置5B3、电源装置5B2和电源装置5B4分别同步驱动。并且,电源装置50B为,电源装置5B1、5B3连接电源51时和电源装置5B2、5B4连接副电源52时能够重叠。同样,电源装置5B1、5B3连接副电源52时和电源装置5B2、5B4连接电源51时能够重叠。因此,由于相邻的2台电源装置5B的供给侧的电源51的负极和回收侧的副电源52的负极能够同时连接相同的第3电极33,因此,电源装置50B处于连接状态。

[0191] 并且,如图26所示,相邻的2台电源装置5B的供给侧的副电源52的正极和回收侧的电源51的正极可以相连接,也可以不连接。另外,优选为,电源51和副电源52不接地,或者,仅使同步的电源装置5B中的1台的电源51或者副电源52(在图26中,为电源装置5B1、5B2的电源51)以基准电位接地。另外,电源装置50B也可以构成为,在同步的电源装置5B1和电源装置5B3、电源装置5B2和电源装置5B4中,分别各具有1台电源51和副电源52。电源装置50B连接电源51,并且当电源51连接时,使夹着电解质膜2与第2电极32相向的第1电极31B短路,且在该第1电极31B不连接副电源52即可,以在槽12、13、14、15的相邻的2个槽中不同同时对1个槽内的第2电极32-第3电极33间施加电压+V1。电源装置50B的图26所示的电路结构为一例。

[0192] 多级式锂同位素浓缩装置10B与多级式锂同位素浓缩装置10、10A(参照图9、图18)同样,还优选为具有使槽11、12、13、14、15内的水溶液FS、 Es_1 、 Es_2 、 Es_3 、 Es_4 分别循环的搅拌器(循环机构)8。根据需要,多级式锂同位素浓缩装置10B还可以具有冷却电解质膜22、23、24、25的冷却装置(未图示)。其他各结构要素如在锂同位素浓缩装置1、1F、1G及多级式锂同位素浓缩装置10、10A的结构中说明的那样。

[0193] 多级式锂同位素浓缩装置10B为,电源装置5B1和电源装置5B3、电源装置5B2和电源装置5B4分别同步,且以相邻的电源装置5B不同时施加电压+V1的方式进行驱动。因此,所有的电源装置5B设定为周期 t_{Cyc} 相同,且电渗析期间 t_{ED} 和重置期间 t_{RST} 分别小于周期 t_{Cyc} 的 $1/2$ ($t_{ED} < t_{Cyc}/2$)。并且,在电源装置5B1、5B3和电源装置5B2、5B4中以电渗析期间 t_{ED} 不重叠的方式来驱动。下面,参照图27A和图27B,对基于多级式锂同位素浓缩装置10B的锂同位素

浓缩方法进行说明。另外,在图27A和图27B中,将电源装置5B1、5B2、5B3、5B4各自的电源51和副电源52表示为电源51(1)、51(2)、51(3)、51(4)和副电源52(1)、52(2)、52(3)、52(4)。

[0194] 如图27A所示,当电源装置5B1、5B3通过开关元件 $5s_1$ 连接电源51(1)、51(3)来施加电压+V1时,电源装置5B2、5B4也可以将开关元件 $5s_1$ 断开,并且通过开关元件 $5s_2$ 连接副电源52(2)、52(4)来施加电压-V2。据此,分别夹着电解质膜22、24而相向的第1电极31B和第2电极32短路,并且连接于电源51(1)、51(3)的正极,与该第2电极32位于相同的槽12、14内的第3电极33连接于负极。并且,该第3电极33连接于副电源52(2)、52(4)的负极,相同的槽12、14内的第1电极31B连接于正极。另一方面,槽13、15内的第2电极32和第3电极33、以及槽11内的副电极34成为开路状态。此时,分别在槽12、14内的水溶液 ES_1 、 ES_3 中,同时在第2电极32-第3电极33间产生电场+E1,且在第3电极33-第1电极31B间产生电场-E2。于是, Li^+ 从供给槽11内的含Li水溶液FS透过电解质膜22向槽12内的水溶液 ES_1 移动,并且,从槽13内的水溶液 ES_2 透过电解质膜24向槽14内的水溶液 ES_3 移动。另外,吸附在电解质膜23、25的表面的水溶液 ES_1 、 ES_3 中的 Li^+ 通过电场-E2迅速脱离。

[0195] 接着,如图27B所示,当电源装置5B2、5B4通过开关元件 $5s_1$ 连接电源51(2)、51(4)来施加电压+V1时,电源装置5B1、5B3也可以断开开关元件 $5s_1$,通过开关元件 $5s_2$ 连接副电源52(1)、52(3)来施加电压-V2。据此,分别夹着电解质膜23、25而相向的第1电极31B和第2电极32短路,并且连接于电源51(2)、51(4)的正极,与该第2电极32位于相同的槽13、15内的第3电极33连接于负极。并且,槽11内的副电极34、槽13内的第3电极33分别连接于副电源52(1)、52(3)的负极,相同的槽11、13内的第1电极31B连接于正极。另一方面,槽12、14内的第2电极32和第3电极33成为开路状态。此时,在槽11内的水溶液FS中产生电场-E2,在槽15内的水溶液 ES_4 产生电场+E1,并且,在槽13内的水溶液 ES_2 中,同时在第2电极32-第3电极33间产生电场+E1,且在第3电极33-第1电极31B间产生电场-E2。于是, Li^+ 从槽12内的水溶液 ES_1 透过电解质膜23向槽13内的水溶液 ES_2 移动,并且,从槽14内的水溶液 ES_3 透过电解质膜25向槽15内的水溶液 ES_4 移动。另外,吸附于电解质膜22、24的表面的水溶液FS、 ES_2 中的 Li^+ 通过电场-E2迅速脱离。

[0196] 这样,多级式锂同位素浓缩装置10B通过电源装置5B1、5B3和电源装置5B2、5B4交替切换开关元件 $5s_1$ 、 $5s_2$ 的连接/切断来运行。据此,间歇地施加电压+V1,在槽12、14和槽13、15中交替在各槽内的电解质膜2的背面与第3电极33之间产生电场+E1,因此,能够增大每一电解质膜2的同位素分离系数。并且,在此之后,在供给侧的相邻的槽内,通过施加电压-V2而在副电极34或者第3电极33与电解质膜2的表面之间产生电场-E2,因此,即使电压+V1的施加停止期间较短,也能够进一步增大同位素分离系数。

[0197] 多级式锂同位素浓缩装置10B也可以连接锂同位素浓缩装置1H(参照图24),将相邻的2台锂同位素浓缩装置1H、1H中的一方的回收槽12兼作另一方的供给槽11。在该情况下,配置在另一方的供给槽11中的第1电极31兼作配置在这一方的回收槽12的第3电极33。

[0198] 本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10B与锂同位素浓缩装置1G、1H同样,也可以在副电源52施加电压-V2之后使极性颠倒来施加电压+V2(参照图25)。如上所述,由于将相邻的2台电源装置5B作为一组,因此,电压-V2的施加时间(重置期间) t_{RST} 和电压+V2的施加时间(准备期间) t_{PREP} 的合计($t_{RST}+t_{PREP}$)被设定为小于周期 t_{CYC} 的 $1/2$ ($t_{ED}<t_{CYC}/2$)。

[0199] 本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10B与第3实施方式所涉及的多级式

锂同位素浓缩装置10A同样,电源装置50B也可以构成为,将相邻的3台以上的电源装置5B作为一组来驱动。例如,通过将电渗析期间 t_{ED} 设定为小于周期 t_{CYC} 的 $1/3$ ($t_{ED} < t_{CYC}/3$),能够将相邻的3台电源装置5B作为一组。并且,通过将重置期间 t_{RST} 和准备期间 t_{PREP} 分别设定为小于周期 t_{CYC} 的 $1/3$ ($t_{RST} < t_{CYC}/3$ 、 $t_{PREP} < t_{CYC}/3$),能够对连接的锂同位素浓缩装置1G的相邻的3台分别分配电压+V1施加(电渗析期间 t_{ED})、电压-V2施加(重置期间 t_{RST})、电压+V2施加(准备期间 t_{PREP})来运行。这种多级式锂同位素浓缩装置能够使分别配置在一体化的回收槽12和供给槽11中的第3电极33和第1电极31B一体化,并且使分别配置在回收槽12和供给槽11中的第2电极32和副电极34一体化。

[0200] 即,如图28所示,本发明第3实施方式的第2变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10C具有处理槽7A、6个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25、26、27、覆盖电解质膜22、23、24、25、26、27的表面(图中左侧的表面)的第1电极31B、覆盖电解质膜22、23、24、25、26、27的背面的第2电极32、在供给侧的端部的槽11内与第1电极31B相对配置的副电极34、在回收侧的端部的槽15内与第2电极32相对配置的第3电极33、以及分别内置有6台电源51和副电源52的电源装置50C,其中,6个电解质膜(锂离子传导性电解质膜)22、23、24、25、26、27以在一方向上将处理槽7A分隔成7个槽11、12、13、14、15、16、17的方式隔开间隔平行配置。

[0201] 多级式锂同位素浓缩装置10C为将6台锂同位素浓缩装置1G(参照图20)以各自的处理槽7一体化为处理槽7A的方式连接的结构,相邻的2台锂同位素浓缩装置1G、1G中的一方的回收槽12兼作另一方的供给槽11。并且,配置在另一方的供给槽11中的第1电极31B兼作配置在这一方的回收槽12中的第3电极33,并且,配置在一方的回收槽12中的第2电极32兼作配置在另一方的供给槽11中的副电极34。即,槽12、13、14、15、16各自的槽内的第1电极31B兼作第3电极33,第2电极32兼作副电极34。另外,在槽12、13、14、15、16各自的槽内,第2电极32和第1电极31B优选为以不短路的程度接近配置,以使它们之间的电阻足够低。因此,除了两端的槽11、17以外的各槽优选为在处理槽7A的分隔方向(连接方向)上较短。本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10C通过这种结构,能够抑制零部件数,并且能够在连接方向上缩小而小型化。

[0202] 电源装置50C从供给侧起依次具有分别具有电源51和副电源52的6台电源装置5C1、5C2、5C3、5C4、5C5、5C6。电源装置5C1、5C2、5C3、5C4、5C5、5C6分别相当于锂同位素浓缩装置1G的电源装置5G,在不特别区分的情况下,适宜地称为电源装置5C。电源装置5C与电源装置5G同样,电源51和副电源52交替施加直流电压,并且,槽12~16的槽内的第1电极31B和第2电极32作为第3电极33和副电极34发挥作用。另外,电源装置50C将相邻的3台电源装置5C作为一组,电源装置5C1和电源装置5C4、电源装置5C2和电源装置5C5、电源装置5C3和电源装置5C6分别同步驱动。因此,电源装置5C还具有3位开关元件 $5s_{31}$ 、 $5s_{32}$ 、 $5s_{33}$ 、 $5s_{34}$ (适宜地统称为开关元件5s),3位开关元件 $5s_{31}$ 、 $5s_{32}$ 、 $5s_{33}$ 、 $5s_{34}$ 构成同时切换电极31B、32、33、34各自的连接目的地、连接/切断的4极开关。

[0203] 开关元件 $5s_{31}$ 是三掷开关,其将第1电极31B的连接目的地切换为电源51的正极、副电源52的正极、副电源52或者电源51的负极这三方。开关元件 $5s_{32}$ 将第2电极32的连接目的地切换为电源51的正极、副电源52的负极、或者断开这三方。开关元件 $5s_{33}$ 将第3电极33切换为连接于电源51的负极或者将其与电源51的负极断开。开关元件 $5s_{34}$ 将副电极34的连接目

标切换为副电源52的负极、副电源52的正极、或者断开这三方。另外,配置在槽12~16的槽内的第1电极31B和第2电极32分别兼作第3电极33和副电极34,因此,开关元件 $5s_{33}$ 仅设置于回收侧的端部的电源装置5C6,开关元件 $5s_{34}$ 仅设置于供给侧的端部的电源装置5C1。

[0204] 另外,相邻的2台电源装置5C的供给侧的电源51的负极和回收侧的副电源52的负极能够同时连接于相同的第1电极31B,因此,电源装置50C处于连接状态。并且,如图28所述,相邻的2台电源装置5C的供给侧的副电源52的正极和回收侧的电源51的正极可以相连接,也可以不连接。另外,优选为,电源51和副电源52不接地,或者仅将同步的电源装置5C中的1台的电源51或者副电源52以基准电位接地。另外,电源装置50C也可以构成为,在同步的电源装置5C1和电源装置5C4、电源装置5C2和电源装置5C5、电源装置5C3和电源装置5C6,分别具有1台电源51和副电源52。电源装置50C以在槽12、13、14、15、16、17的相邻的2个槽中不同时对1个槽内的2个电极间施加电压+V1的方式来连接电源51。并且,当电源51连接时,使夹着电解质膜2而与第2电极32相向的第1电极31B短路,且此时在该第1电极31B不连接副电源52,在电源51的连接解除后连接副电源52即可。电源装置50C的图28所示的电路结构为一例。

[0205] 多级式锂同位素浓缩装置10C与多级式锂同位素浓缩装置10、10A(参照图9、图18)同样,还优选为具有使槽11、12、13、14、15、16、17内的水溶液FS、 ES_1 、 ES_2 、 ES_3 、 ES_4 、 ES_5 、 ES_6 分别循环的搅拌器(循环机构)8。根据需要,多级式锂同位素浓缩装置10C还可以具有用于冷却电解质膜22、23、24、25、26、27的冷却装置(未图示)。其他的各结构要素如在锂同位素浓缩装置1、1F、1G和多级式锂同位素浓缩装置10、10A、10B的结构中说明的那样。

[0206] 多级式锂同位素浓缩装置10C为,电源装置5C1和电源装置5C4、电源装置5C2和电源装置5C5、电源装置5C3和电源装置5C6分别同步,且以相邻的电源装置5C不同时施加电压+V1的方式进行驱动。并且,在除了两端的槽11、17以外的槽12~16的各槽内,对第2电极32和作为第3电极33发挥作用的第1电极31B之间施加的电压+V1兼作对作为副电极34发挥作用的第2电极32和第1电极31B之间施加的电压+V2。因此,所有的电源装置5C设定为周期 t_{CYC} 相同,且电渗析期间 t_{ED} 、重置期间 t_{RST} 和准备期间 t_{PREP} 分别小于周期 t_{CYC} 的 $1/3$ ($t_{ED} < t_{CYC}/3$ 、 $t_{RST} < t_{CYC}/3$ 、 $t_{PREP} < t_{CYC}/3$)。并且,在电源装置5C1、5C4、电源装置5C2、5C5和电源装置5C3、5C6中以电渗析期间 t_{ED} 不重叠的方式来驱动。

[0207] 下面,参照图29A、图29B和图29C,对基于多级式锂同位素浓缩装置10C的锂同位素浓缩方法进行说明。另外,在图29A、图29B和图29C中,将电源装置5C1、5C2、5C3、5C4、5C5、5C6各自的电源51和副电源52表示为电源51(1)、51(2)、51(3)、51(4)、51(5)、51(6)、和副电源52(1)、52(2)、52(3)、52(4)、52(5)、52(6)。另外,在图29A、图29B和图29C中,省略槽17内的第3电极33、及与其相连接的开关元件 $5s_{33}$ 。

[0208] 如图29A所示,当电源装置5C1、5C4连接电源51(1)、51(4)来施加电压+V1时,除此以外的电源装置5C2、5C3、5C5、5C6使电源51保持非连接,另一方面,其中的电源装置5C3、5C6连接副电源52(3)、52(6)来施加电压-V2。据此,分别夹着电解质膜22、25而相向的第1电极31B和第2电极32短路,并且连接于电源51(1)、51(4)的正极,与该第2电极32位于相同的槽12、15内的第1电极31B连接于负极。另外,在槽13、16内相向的第2电极32和第1电极31B分别连接于副电源52(3)、52(6)的负极和正极。另一方面,槽11内的副电极34、槽14内的第2电极32、槽17内的第2电极32和第3电极33(参照图28)成为开路状态。此时,分别在槽12、15内

的水溶液 ES_1 、 ES_4 中产生电场+E1。于是,水溶液 ES_1 、 ES_4 中的 Li^+ 被电解质膜23、26的表面吸引。另外,供给槽11内的含Li水溶液FS中的 Li^+ 透过电解质膜22而向水溶液 ES_1 移动。同样,槽14内的水溶液 ES_3 中的 Li^+ 透过电解质膜25而向水溶液 ES_4 移动。此时,从覆盖于电解质膜22、25的两表面的电极31B、32各自附近产生 O_2 ,从覆盖于电解质膜23、26的表面的第1电极31B各自附近产生 H_2 (省略图示)。另外,通过分别在槽13、16内的水溶液 ES_2 、 ES_5 中产生电场-E2,吸附于电解质膜24、27的表面的水溶液 ES_2 、 ES_5 中的 Li^+ 迅速脱离。

[0209] 接着,如图29B所示,电源装置5C1、5C4连接副电源52(1)、52(4)而施加电压-V2,并且电源装置5C2、5C5连接电源51(2)、51(5)来施加电压+V1。据此,分别夹着电解质膜23、26而相向的第1电极31B和第2电极32短路,并且连接于电源51(2)、51(5)的正极,与该第2电极32位于相同的槽13、16内的第1电极31B连接于负极。另外,在槽11、14内相向的副电极34或者第2电极32和第1电极31B分别连接于副电源52(1)、52(4)的负极和正极。另一方面,槽12、15内的第2电极32、槽17内的第2电极32和第3电极33(参照图28)成为开路状态。此时,分别在槽11、14内的水溶液FS、 ES_3 中产生电场-E2,想要分别透过电解质膜22、25而吸附于表面的 Li^+ 迅速脱离。另外,分别在槽13、16内的水溶液 ES_2 、 ES_5 中产生电场+E1。于是,水溶液 ES_2 、 ES_5 中的 Li^+ 被电解质膜24、27的表面吸引。另外,槽12内的水溶液 ES_1 中的 Li^+ 透过电解质膜23而向水溶液 ES_2 移动。同样,槽15内的水溶液 ES_4 中的 Li^+ 透过电解质膜26而向水溶液 ES_5 移动。此时,从覆盖于电解质膜23、26的两表面的电极31B、32各自附近产生 O_2 ,从覆盖于电解质膜24、27的表面的第1电极31B各自附近产生 H_2 (省略图示)。

[0210] 接着,如图29C所示,电源装置5C2、5C5连接副电源52(2)、52(5)来施加电压-V2,并且电源装置5C3、5C6连接电源51(3)、51(6)来施加电压+V1,并且,电源装置5C1以极性颠倒的方式连接电源52(1)来施加电压+V2。据此,分别夹着电解质膜24、27而相向的第1电极31B和第2电极32短路,并且连接于电源51(3)、51(6)的正极,与该第2电极32位于相同的槽14、17内的第1电极31B或者第3电极33(参照图28)连接于负极。另外,在槽12、15内相对的第2电极32和第1电极31B分别连接于副电源52(2)、52(5)的负极和正极。另外,在槽11内相对的副电极34和第1电极31B连接于副电源52(1)的正极和负极。另一方面,槽13、16内的第2电极32成为开路状态。此时,分别在槽12、15内的水溶液 ES_1 、 ES_4 中产生电场-E2,想要分别透过电解质膜23、26而吸附在表面的 Li^+ 迅速脱离。另外,在供给槽11内的含Li水溶液FS中产生电场+E2,分别在槽14、17内的水溶液 ES_3 、 ES_6 中产生电场+E1。于是,水溶液FS、 ES_3 中的 Li^+ 被电解质膜22、25的表面吸引。另外,槽13内的水溶液 ES_2 中的 Li^+ 透过电解质膜24而向水溶液 ES_3 移动。同样,槽16内的水溶液 ES_5 中的 Li^+ 透过电解质膜27而向水溶液 ES_6 移动。此时,从覆盖电解质膜24、27的两表面的电极31B、32各自附近产生 O_2 ,从覆盖电解质膜25的表面的第1电极31B和槽17内的第3电极33各自附近产生 H_2 (省略图示)。

[0211] 接着,再次如图29A所示,电源装置5C3、5C6连接副电源52(3)、52(6)来施加电压-V2,并且电源装置5C1、5C4连接电源51(1)、51(4)来施加电压+V1。这样,多级式锂同位素浓缩装置10C通过电源装置5C1、5C4、电源装置5C2、5C5、和电源装置5C3、5C6交替切换电源51、52的连接/切断来运行。据此,间歇地施加电压+V1,在槽12、15、槽13、16和槽14、17中,交替在各槽内产生电场+E1,因此,能够增大每一电解质膜2的同位素分离系数。并且,在此之后,在供给侧的相邻的槽内,依次施加电压-V2、电压+V2或者电压+V1,依次产生电场-E2、电场+E2或者电场+E1,因此,即使电压+V1的施加停止期间短,也能够进一步增大同位素分离系

数。

[0212] 本变形例所涉及的多级式锂同位素浓缩装置10B、10C与多级式锂同位素浓缩装置10A同样,也可以为在一处或两处使锂同位素浓缩装置1G弯曲90°而连接,将相邻的电解质膜2、2彼此垂直地配置。在由彼此垂直配置的电解质膜2、2分隔的弯曲部的槽中,不由其他的电极兼作第3电极33、副电极34,即第2电极32、第3电极33、副电极34和第1电极31B全部配置,且将第3电极33和副电极34以彼此垂直且不短路的方式分离配置。

[0213] 第3实施方式的变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1G、1H及多级式锂同位素浓缩装置10B、10C与第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置1及多级式锂同位素浓缩装置10同样,还能够构成为如第2实施方式及其变形例所涉及的锂同位素浓缩装置1C、1D、1E(图10~图15)那样追加有用于向含Li水溶液FS补充Li⁺的结构。

实施例

[0214] 上面,针对本发明所涉及的锂同位素浓缩装置和锂同位素浓缩方法,说明了用于实施本发明的方式,下面,对确认本发明的效果的实施例进行说明。另外,本发明并不限于该实施例及上述方式,基于这些记载进行的各种变更、改变等而得到的发明也都包含在本发明的主旨内。

[0215] 针对图1所示的本发明第1实施方式所涉及的锂同位素浓缩装置、和作为比较例而在图31中示出的锂同位素浓缩装置,测定锂的同位素比的变化量。

[0216] (锂同位素浓缩装置的制作)

锂同位素浓缩装置使用50mm×50mm、厚度0.5mm的板状的La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃(锂离子传导性陶瓷LLT0、东邦钛业(株式会社)制)作为电解质膜。在该电解质膜的两表面各自的中央部,将厚度10μm、宽度0.5mm、间隔0.5mm的格子状的电极形成为19.5mm×20.5mm的大小作为第1电极和第2电极,并且形成与该电极相连接的用于连接电源的引线。第1电极、第2电极和引线通过在电解质膜的表面将Pt糊进行丝网印刷,且在大气中以900℃焙烧1h而形成。另外,作为第3电极,使用30mm×40mm的Ni网电极。将形成有电极等的电解质膜安装在丙烯酸板制的处理槽内,分隔成供给槽和回收槽,在回收槽内将第3电极以与电解质膜表面的第2电极正对的方式配置(第3电极-电解质膜间距离:50mm)。并且,将处理槽收容于具有温度调节功能的恒温槽中。然后,用引线将第1电极和第2电极连接,并且在它们与第3电极之间,以第1电极为正极连接电源,构成实施例1的锂同位素浓缩装置。

[0217] 作为比较例的锂同位素浓缩装置,不使用第3电极,在第1电极与第2电极之间以第1电极为正极连接电源(参照图31)。另外,仅在电解质膜的一个表面与实施例1同样地利用Pt糊形成电极,将该电极作为第2电极,在处理槽内安装电解质膜,作为第1电极,将30mm×40mm的Pt网电极在供给槽内以与电解质膜正对的方式配置(第1电极-电解质膜间距离:50mm),构成实施例2的锂同位素浓缩装置(参照图1)。

[0218] 作为含Li水溶液,以⁷Li:92.23mol%、⁶Li:7.77mol%制备含有Li的1mol/L的氢氧化锂水溶液,向锂同位素浓缩装置的供给槽填充150ml以使第1电极完全浸没。并且,将上述的氢氧化锂水溶液作为更换用,收容于在恒温槽内的锂同位素浓缩装置的处理槽的外部设置的槽中。另一方面,向回收槽填充纯水150ml作为⁶Li回收用水溶液,且使第2电极和第3电极完全浸没。然后,将恒温槽内的氢氧化锂水溶液和纯水的液体温度调节到20℃。

[0219] (锂同位素浓缩实验)

针对实施例1和实施例2,在第1电极与第2电极、第3电极之间施加2.0V的直流电压12h。另外,针对比较例,对第1电极与第2电极之间施加2.0V的直流电压12h。2.0V是LLTO(电解质膜)表现出 Li^+ 传导性、且不表现出电子传导性或者足够小的电压。为了抑制伴随着 Li^+ 移动而供给槽内的氢氧化锂水溶液浓度的变化,一边施加电压,一边从外部的槽利用液送泵以恒定速度向供给槽补充氢氧化锂水溶液,并且以相同的速度汲取。

[0220] 实验后,对回收槽的水溶液进行回收,由电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)装置(Elandrc-e、(株)珀金埃尔默制)测定水溶液中的 ^7Li 、 ^6Li 的量。根据 ^7Li 、 ^6Li 的量,来计算 Li^+ 移动量(^7Li 、 ^6Li 的量的合计)、每单位电压施加时间的 Li^+ 移动量(Li^+ 迁移率)和 ^6Li 同位素分离系数。 ^6Li 同位素分离系数为(电压施加后的回收槽的水溶液的($^6\text{Li}/^7\text{Li}$)摩尔比)/(电压施加前的供给槽的氢氧化锂水溶液的($^6\text{Li}/^7\text{Li}$)摩尔比)。表1和图30表示 Li^+ 移动量(电压+V1的每单位施加时间的 Li^+ 移动量、 Li^+ 迁移率)和基于12h的电压施加的 ^6Li 同位素分离系数。

[0221] [表1]

	施加电压	Li^+ 移动量 (mg)	Li^+ 迁移率 (mg/h)	^6Li 同位素 分离系数	备注
实施例	第1、第2电	8.24	0.687	1.069	第1电极
1	极-第3电极 间: 2.0V				-LLTO膜 间: 0mm
实施例 2	第1、第2电 极-第3电极 间: 2.0V	20.19	1.683	1.067	第1电极 -LLTO膜 间: 50mm
比较例	第1电极-第 2电极间: 2.0V	8.80	0.733	1.030	第1电极 -LLTO膜 间: 0mm

[0222] 如表1和图30所示,与对电解质膜的两表面间施加电压的比较例相比,在设电解质膜的两表面间的电位差为0V且在回收槽内设置有电位差的实施例1和实施例2中, ^6Li 同位素分离系数更高。因此确认到,通过仅利用化学势差来使 Li^+ 移动,能够得到 ^6Li 浓缩效果。另外,无论使第1电极与电解质膜接触还是使第1电极与电解质膜分离, ^6Li 同位素分离系数均为相同程度。另外,使电极与电解质膜的两表面接触的实施例1的 Li^+ 迁移率与比较例为相同程度。

附图标记说明

[0223] 1、1A、1C~1H: 锂同位素浓缩装置; 1B: 锂同位素浓缩装置(多级式锂同位素浓缩装置); 10、10A、10B、10C: 多级式锂同位素浓缩装置; 11: 供给槽(第1槽); 12: 回收槽(第2槽); 1z: 补充槽(锂补充槽); 1y: 原料槽; 2: 电解质膜(锂离子传导性电解质膜); 21: 电解质膜(锂补充用锂离子传导性电解质膜); 22、23、24、25、26、27: 电解质膜(锂离子传导性电解质膜); 31、31A、31B: 第1电极; 32、32A: 第2电极; 33、33A: 第3电极; 34、34A: 副电极; 41: 第4电极; 42、

42A:第5电极;50、50B、50C:电源装置;5、5G、5H:电源装置;5A1~5A4、5B1~5B4、5C1~5C6:电源装置;51、51A:电源;52:副电源;6:离子交换膜;7、7A、7B:处理槽;8:搅拌器(循环机构);FS:含Li水溶液;ES: ^6Li 回收用水溶液。

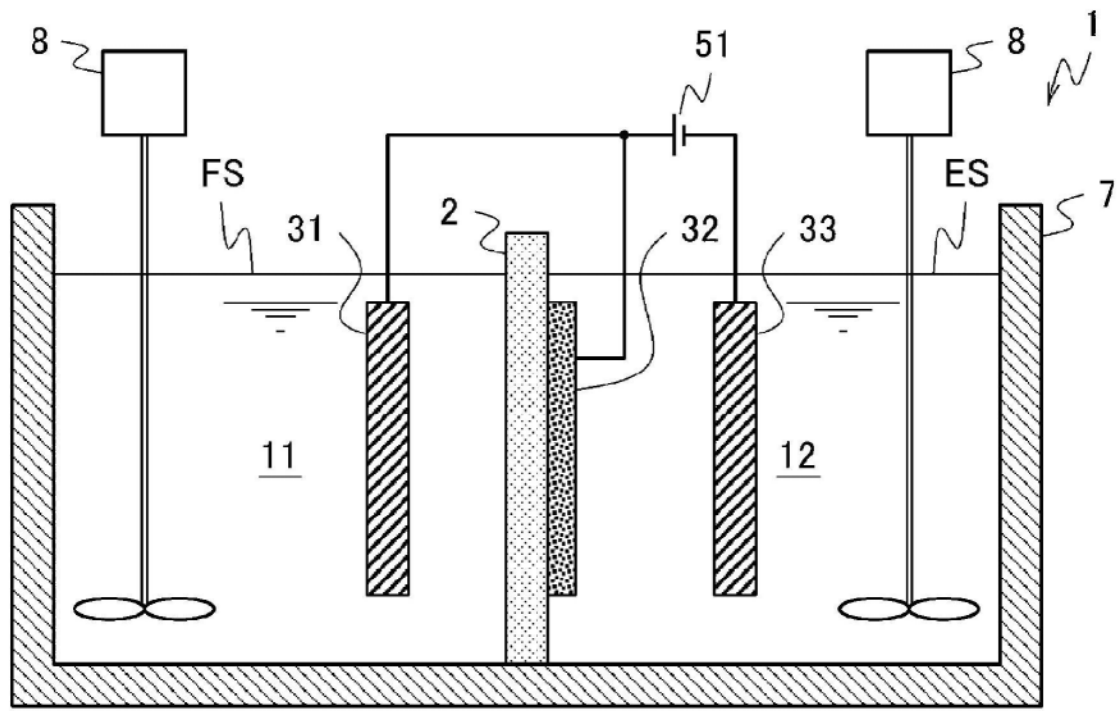


图1

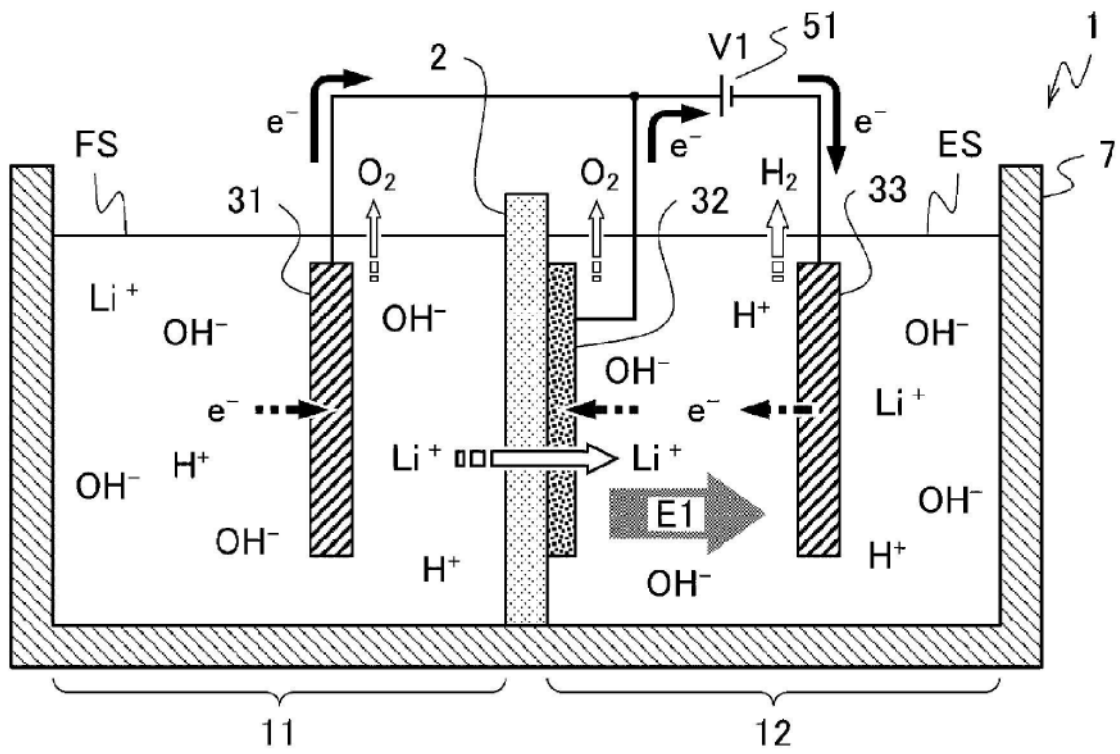


图2

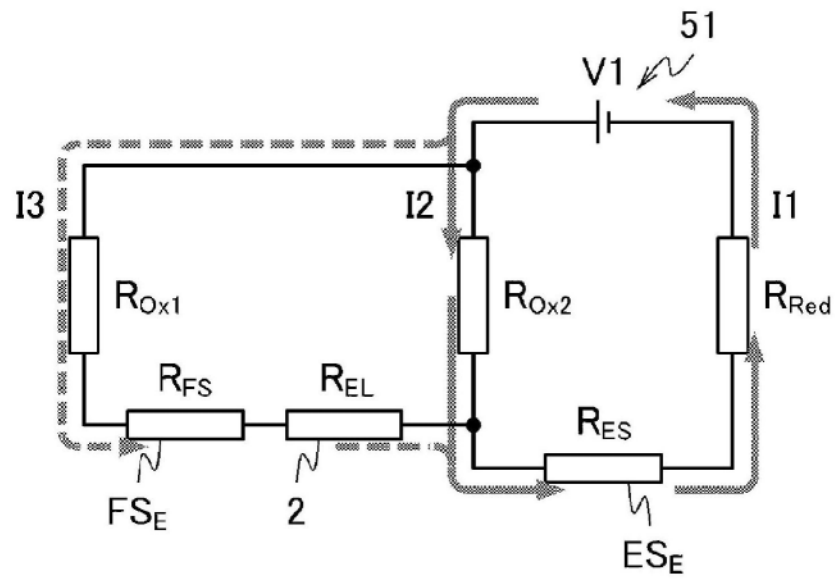


图3

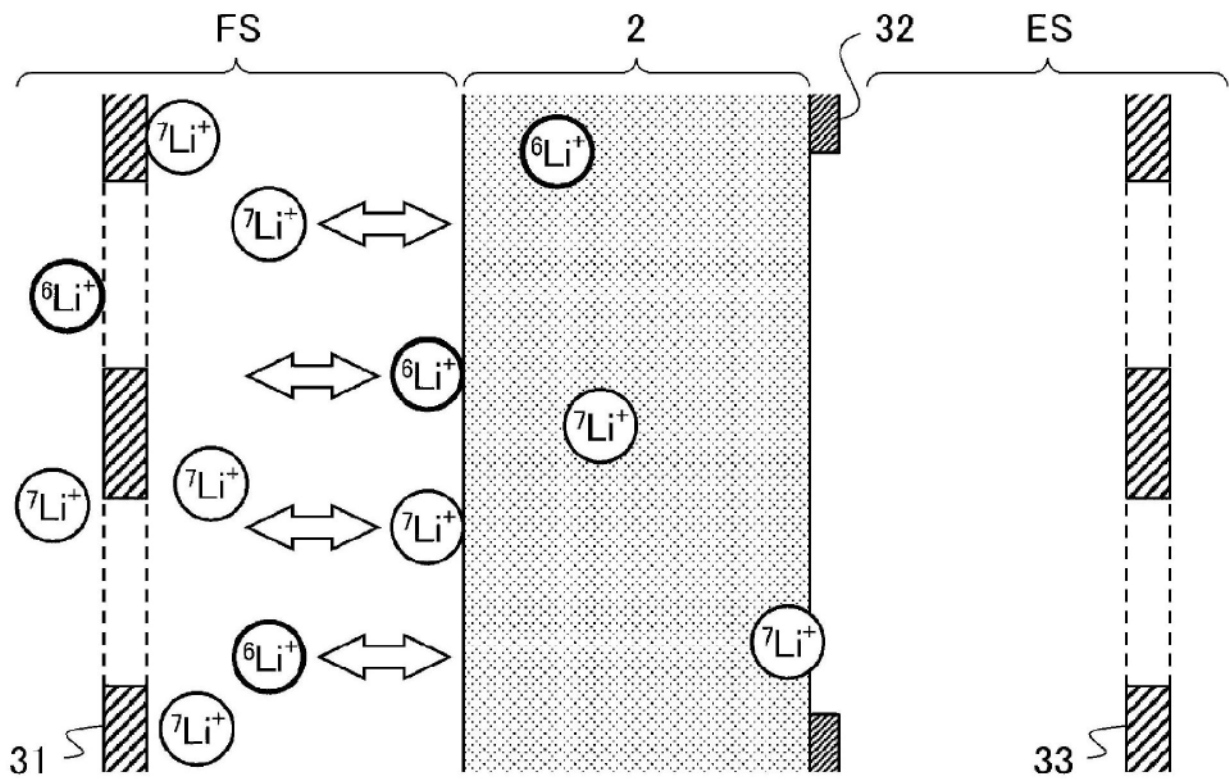


图4A

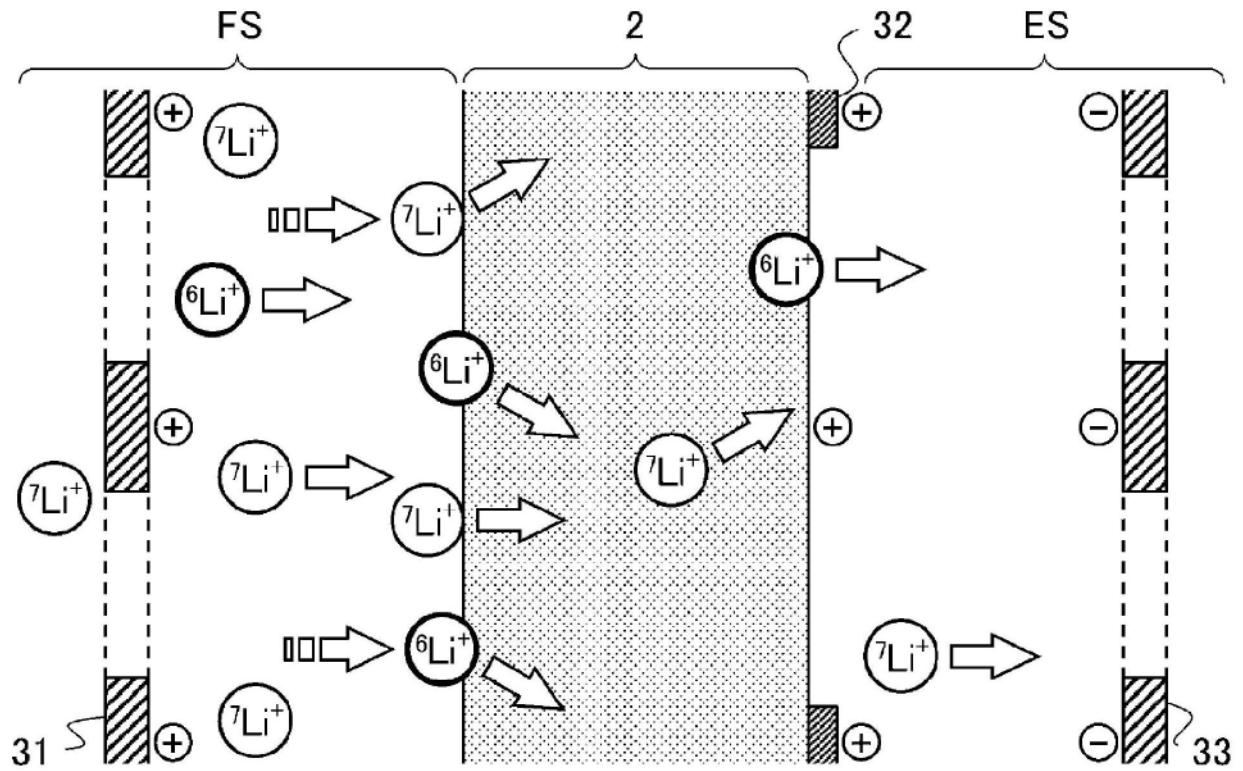


图4B

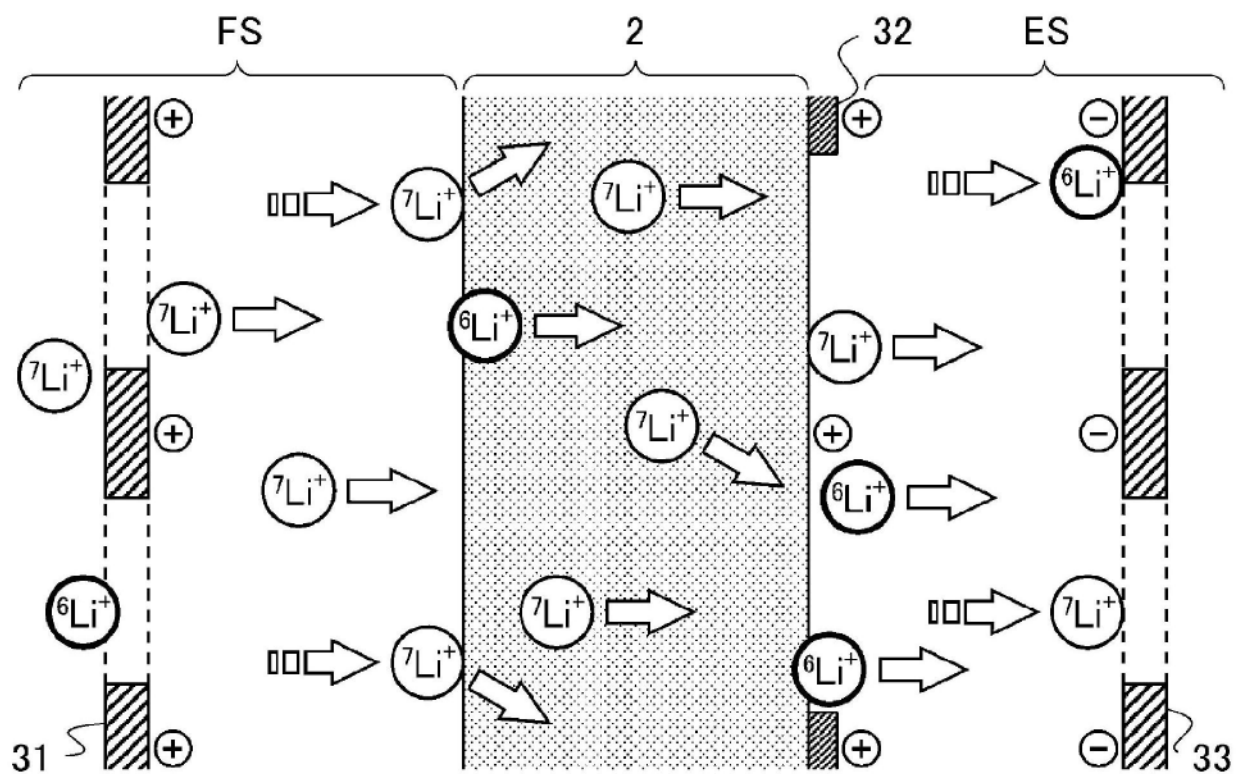


图4C

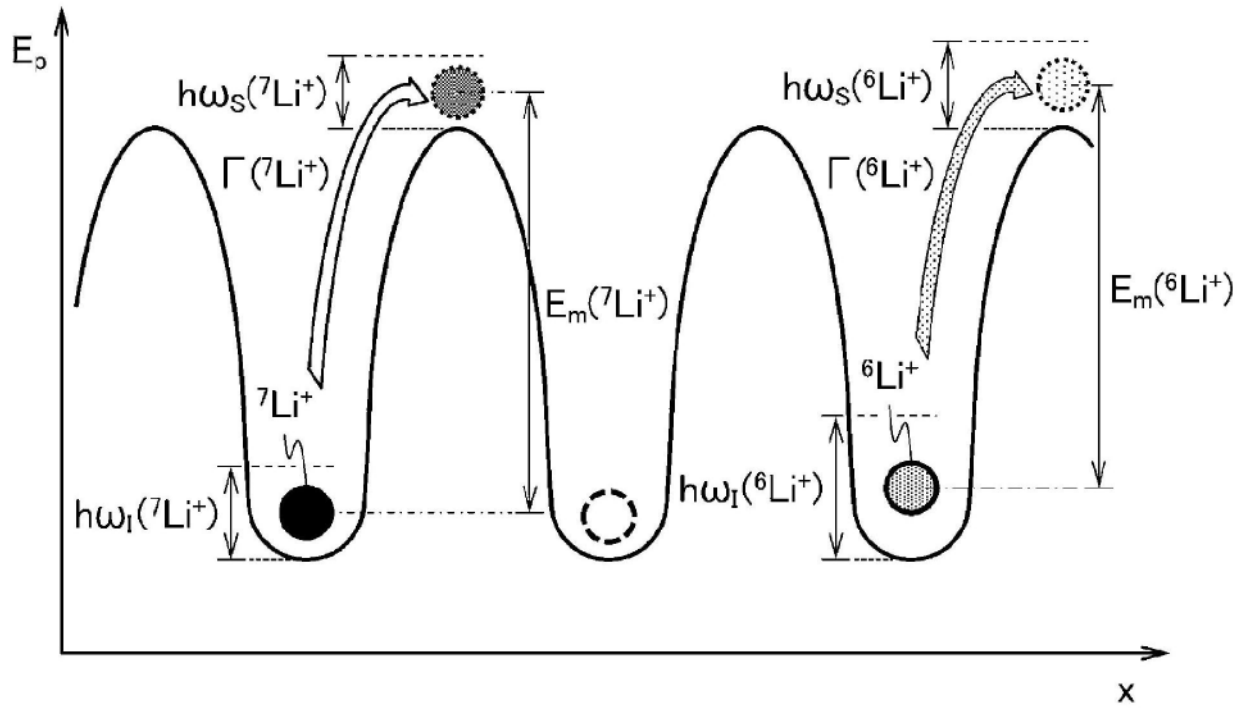


图5

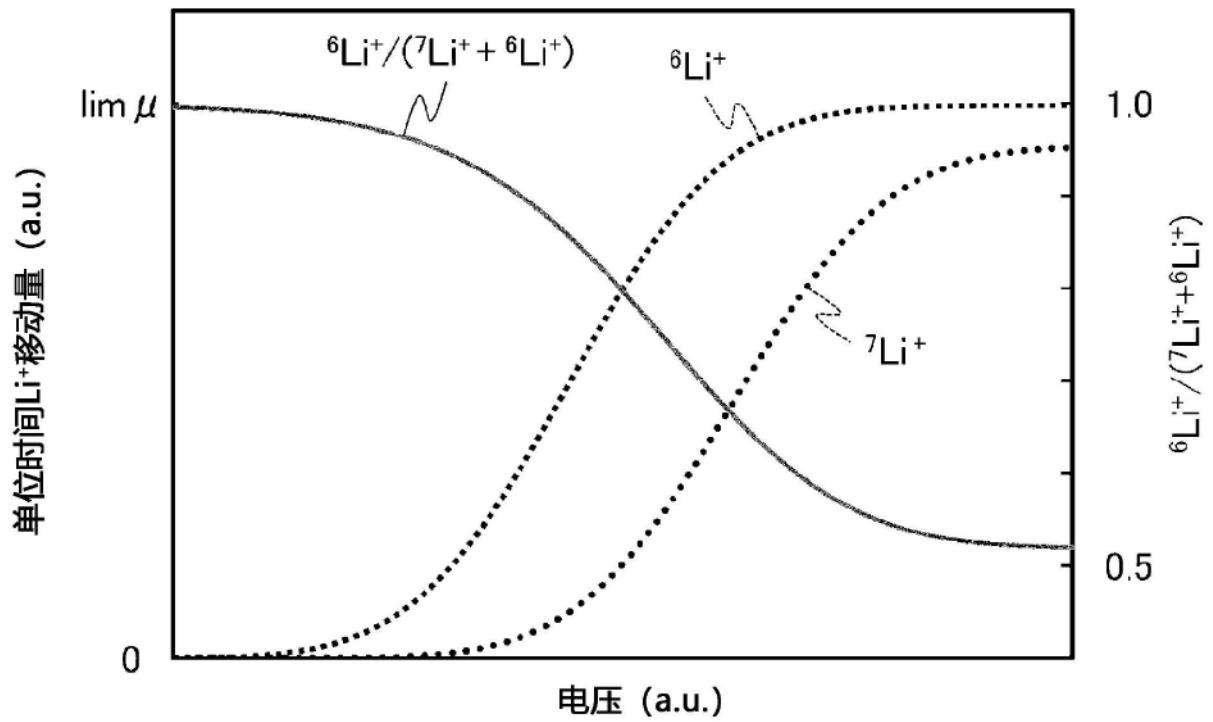


图6

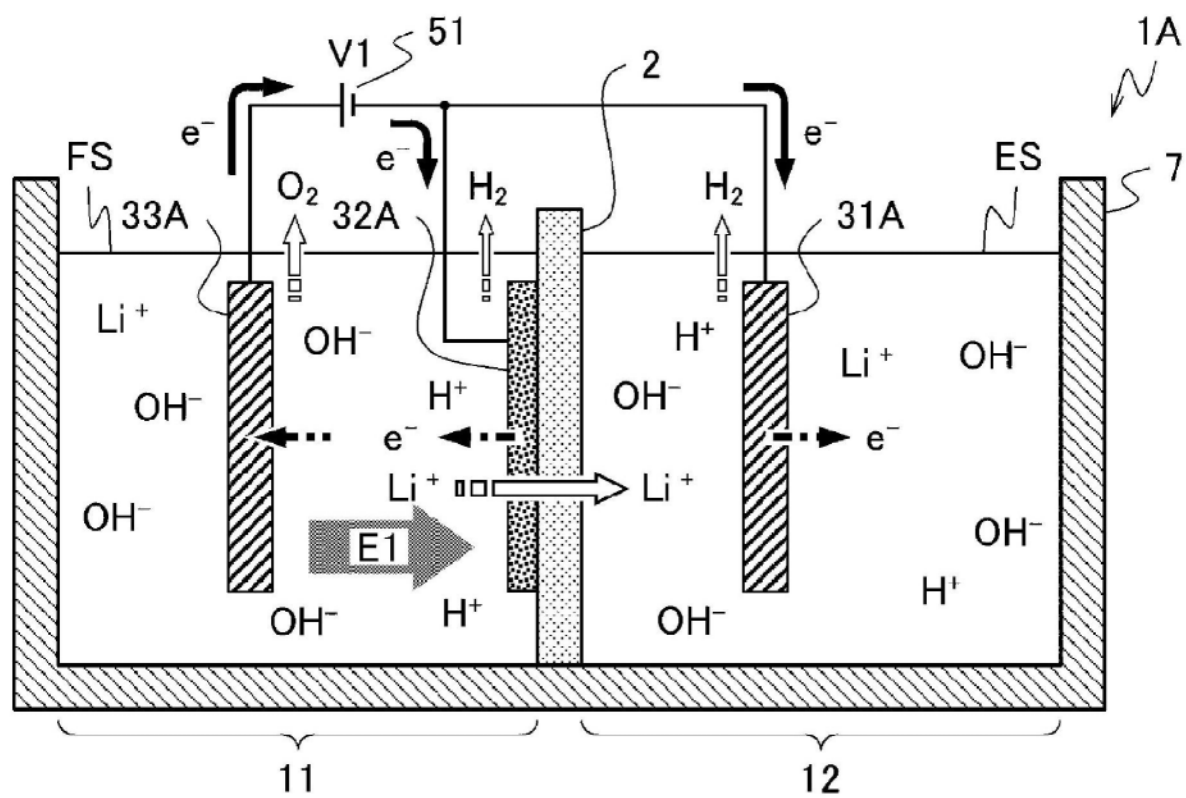


图7

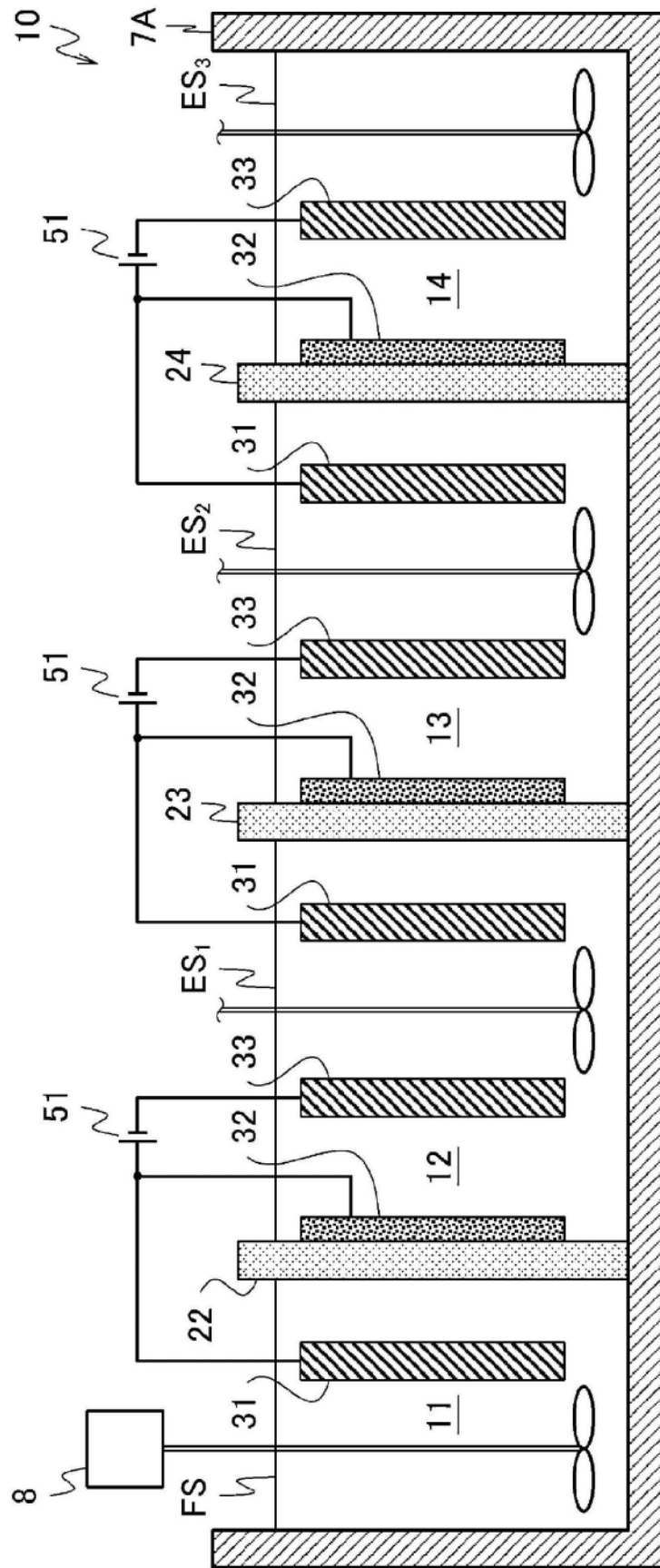


图9

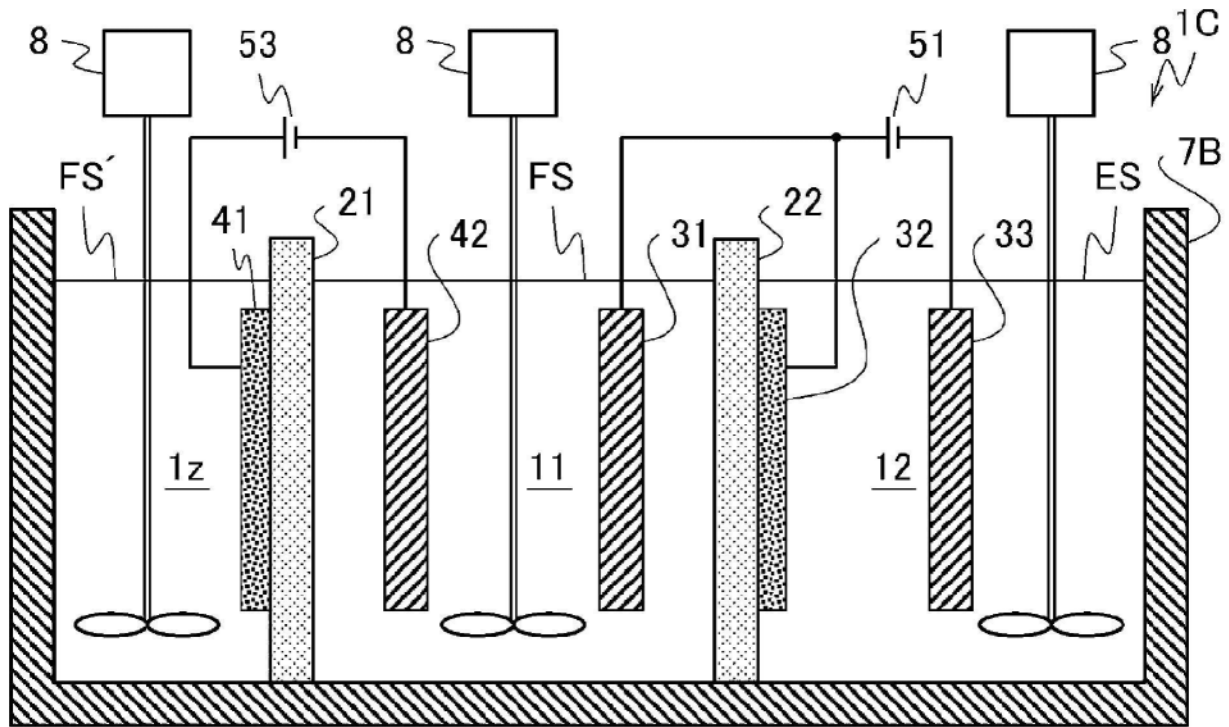


图10

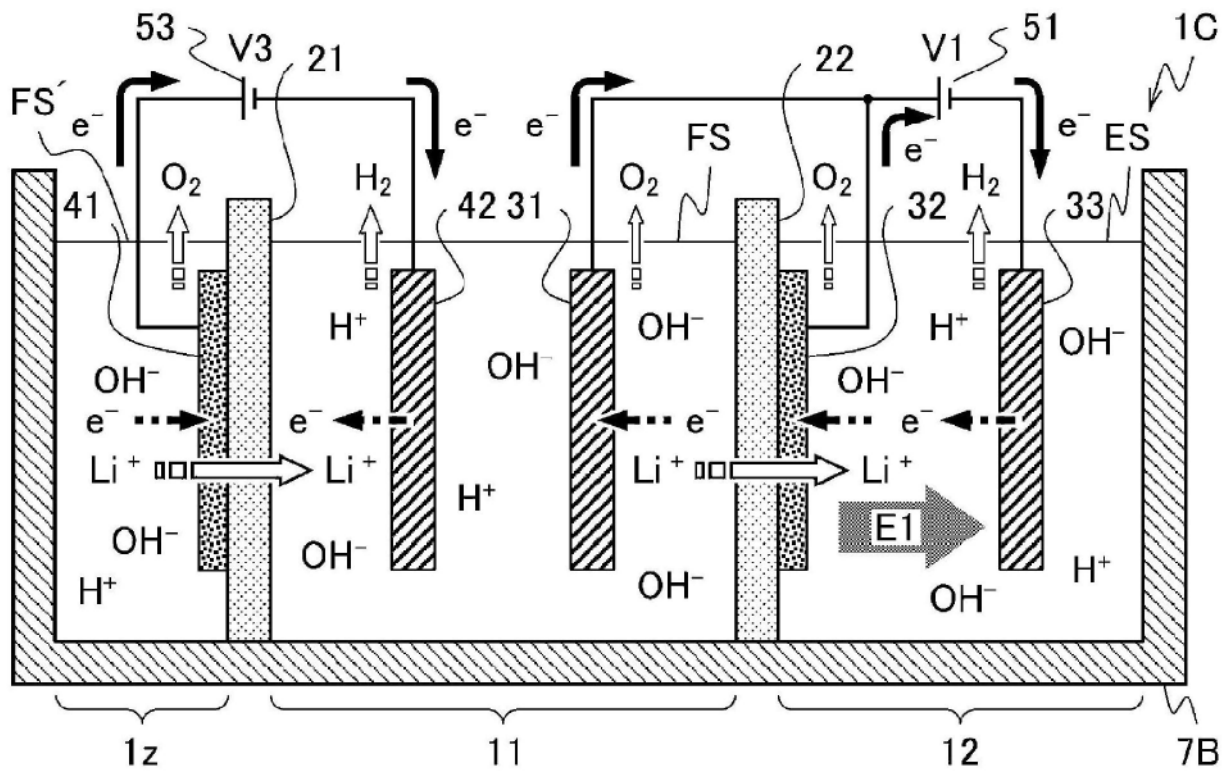


图11

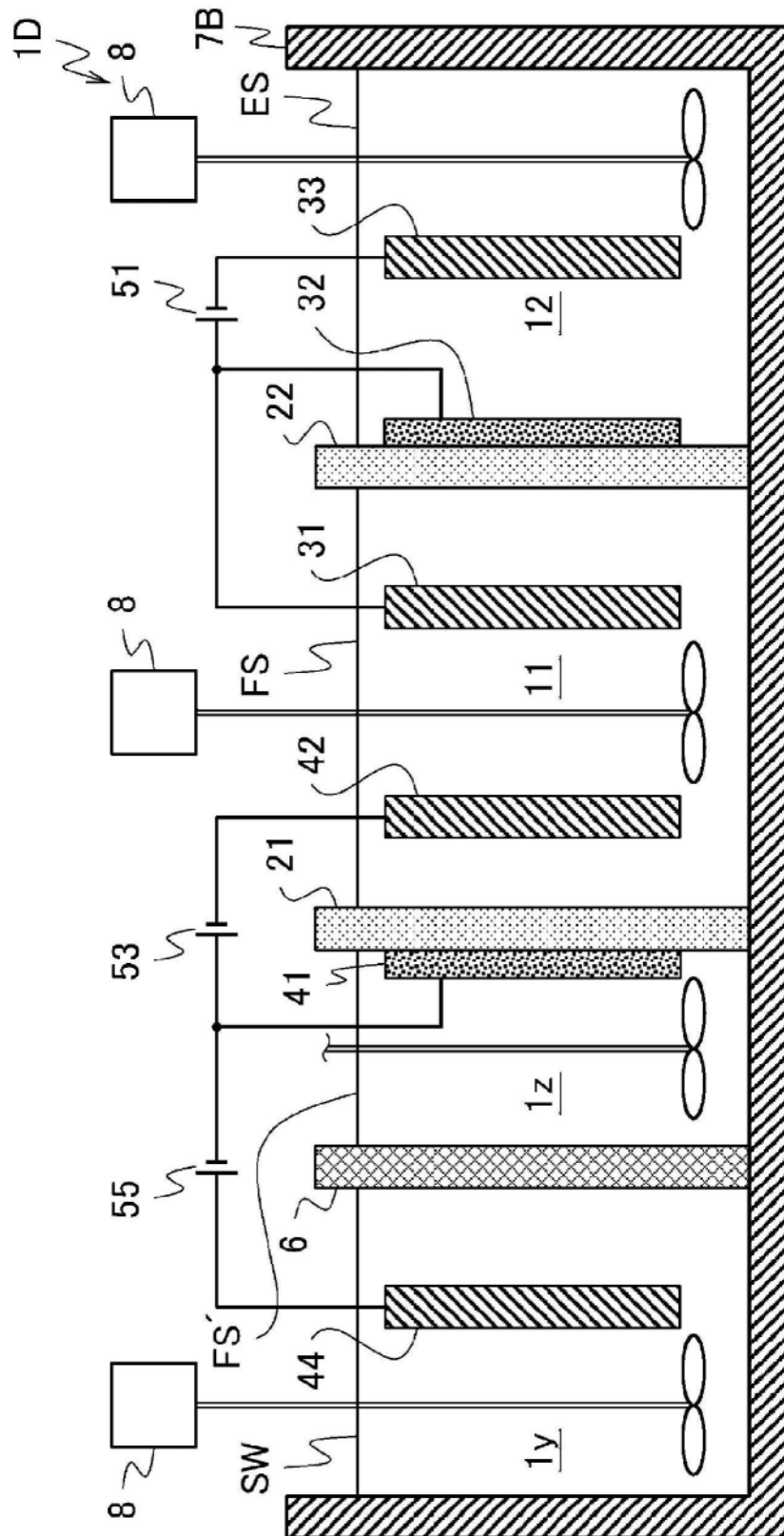


图12

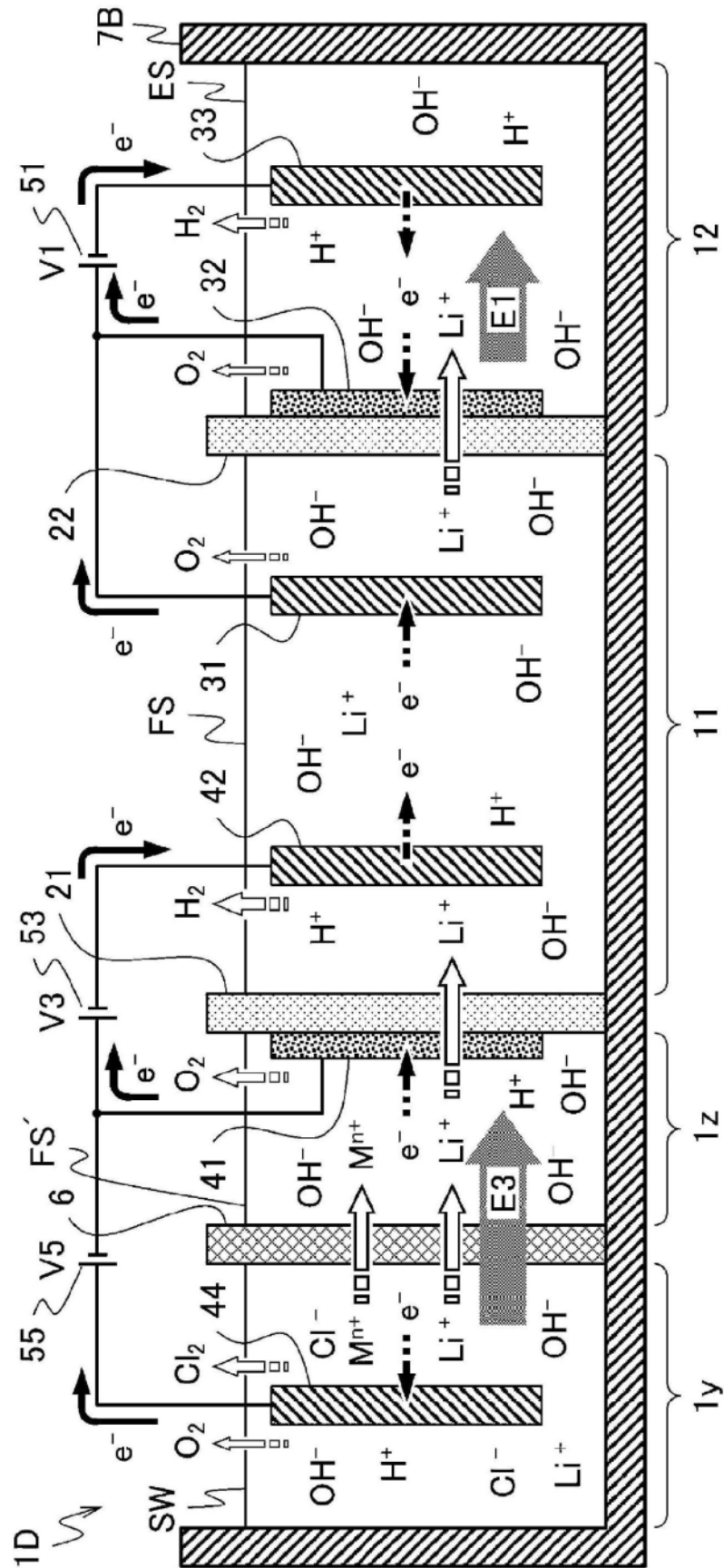


图13

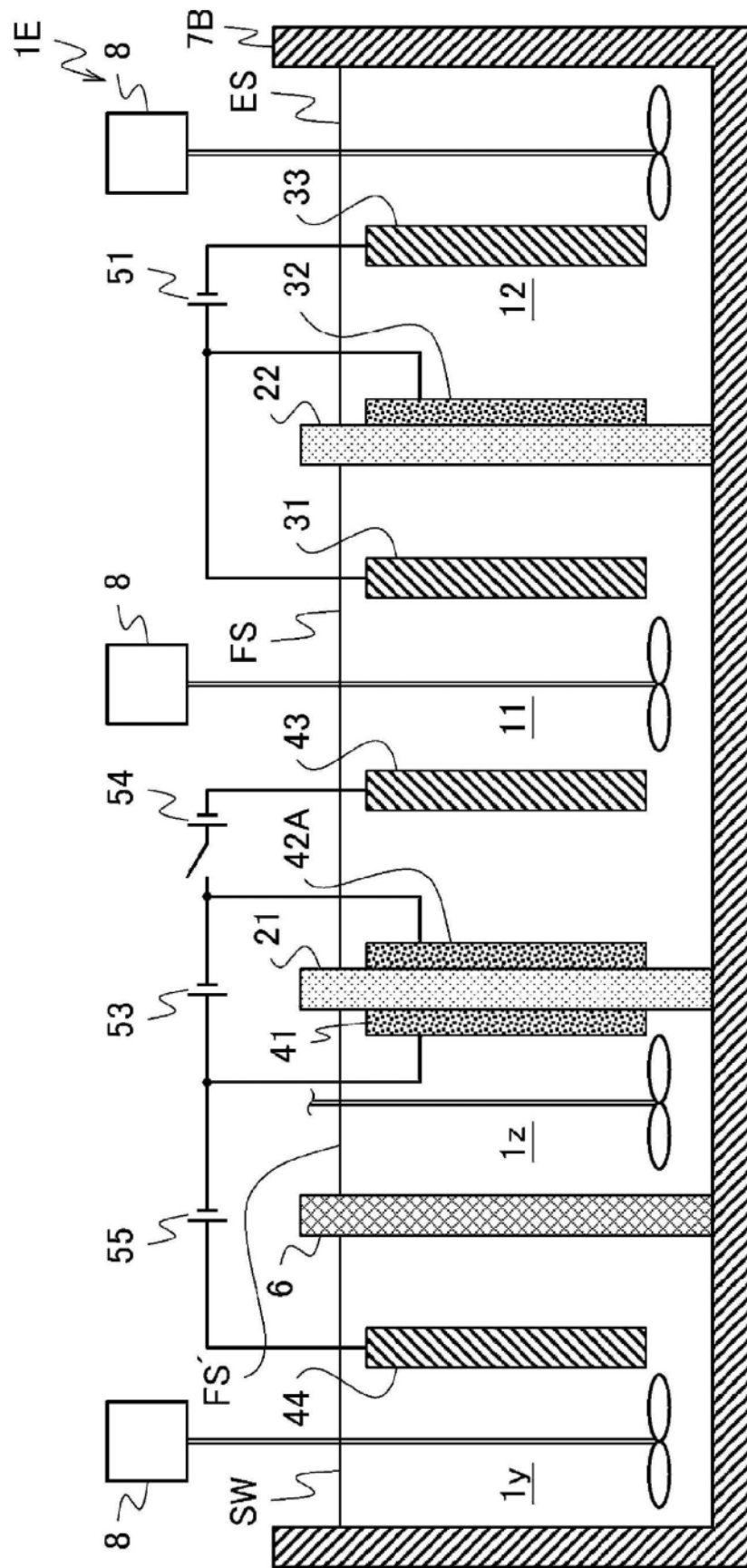


图14

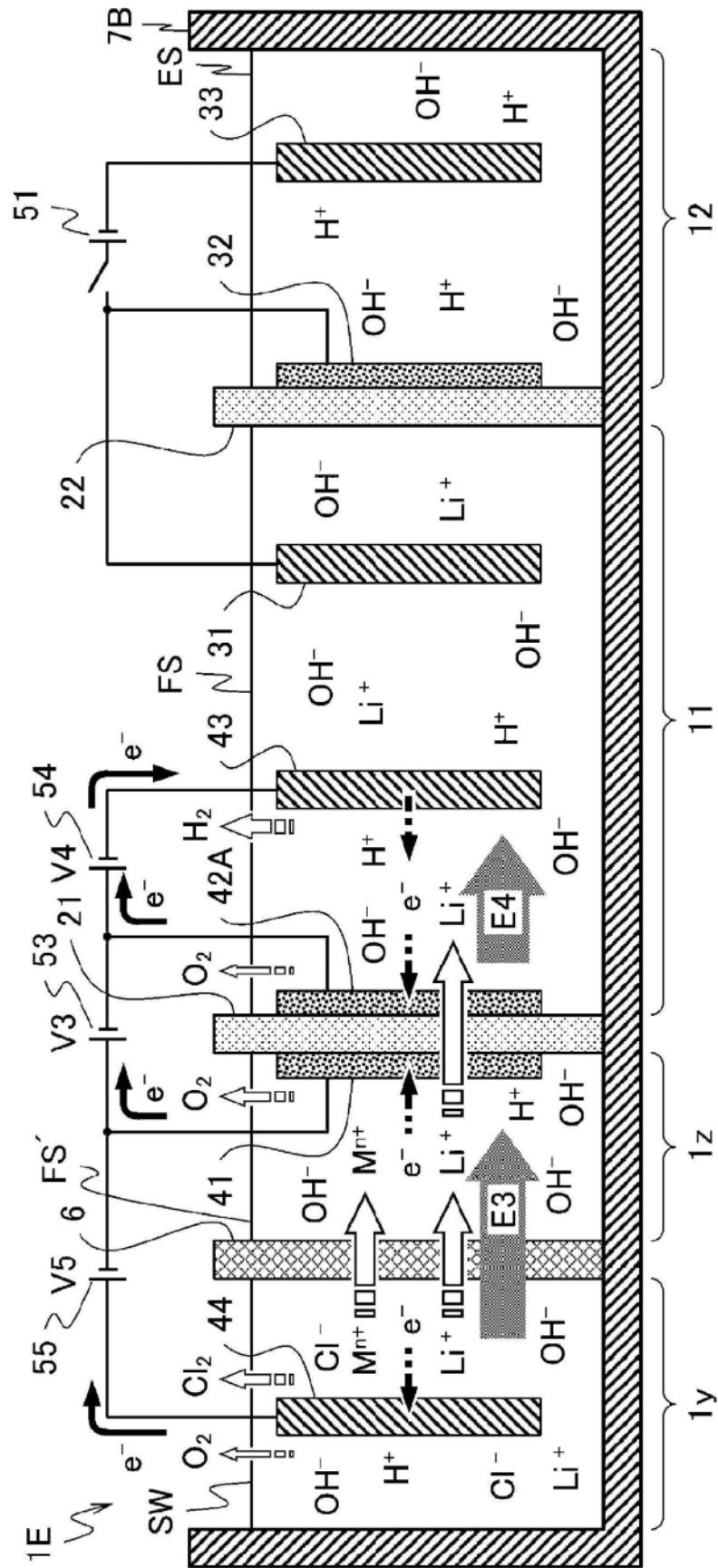


图15

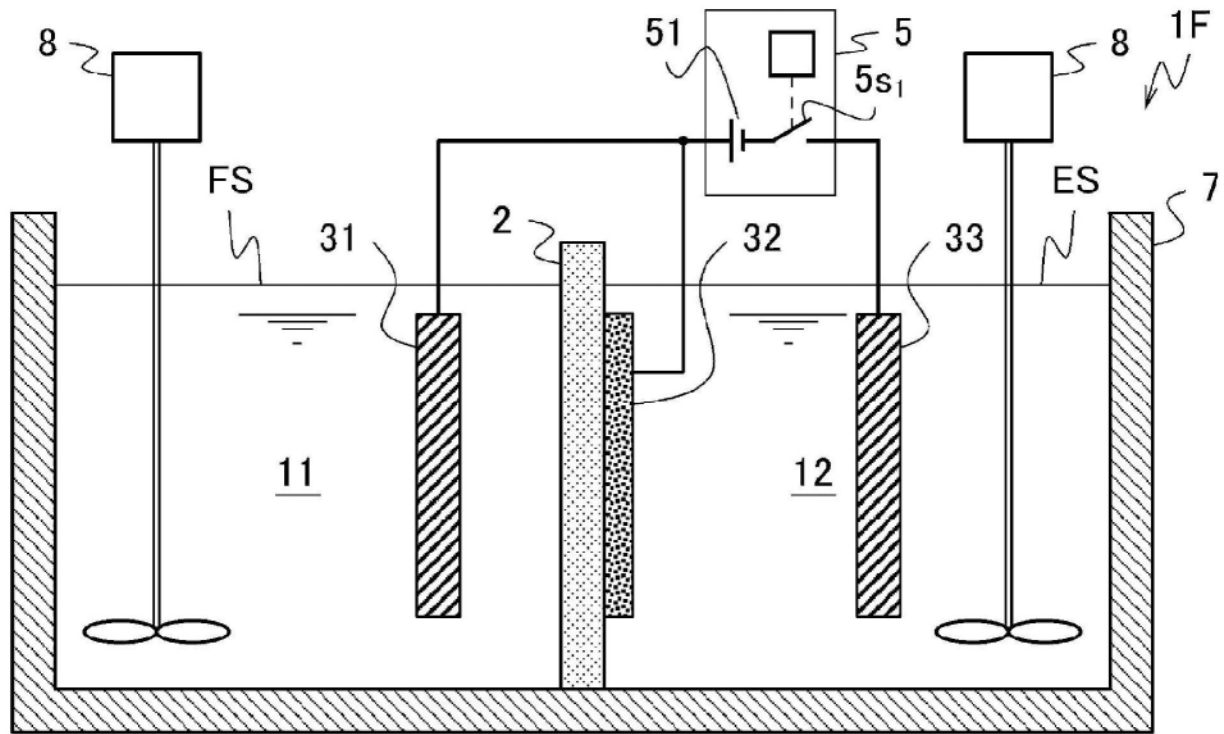


图16

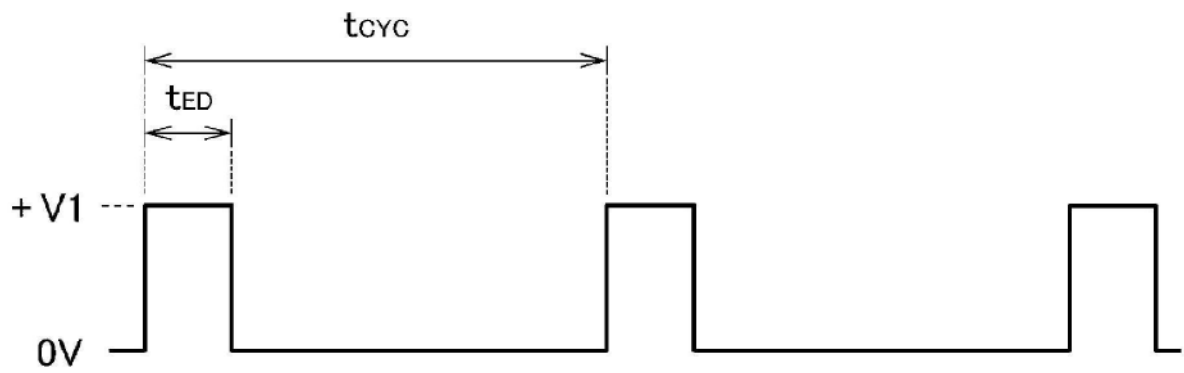


图17

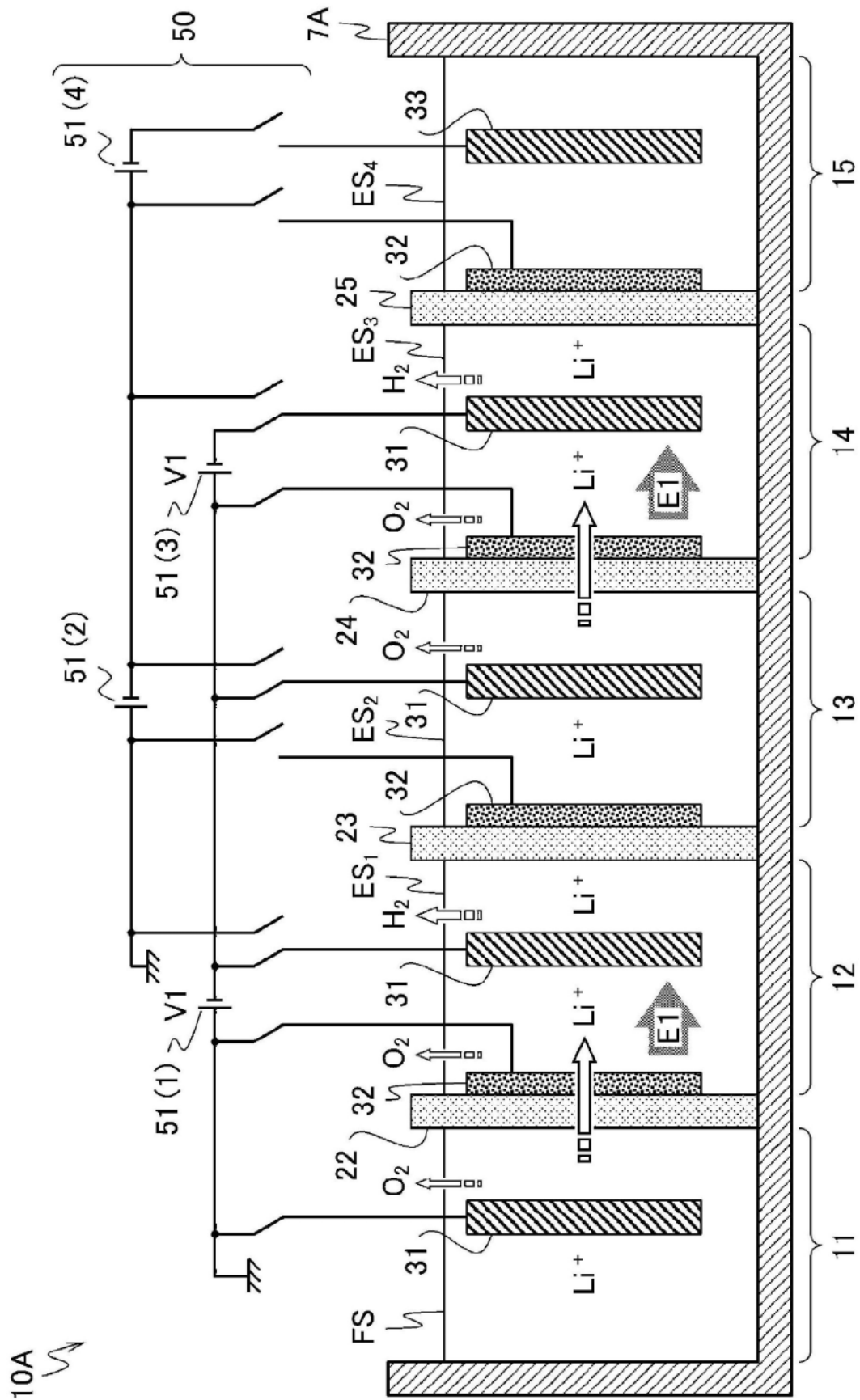


图19A

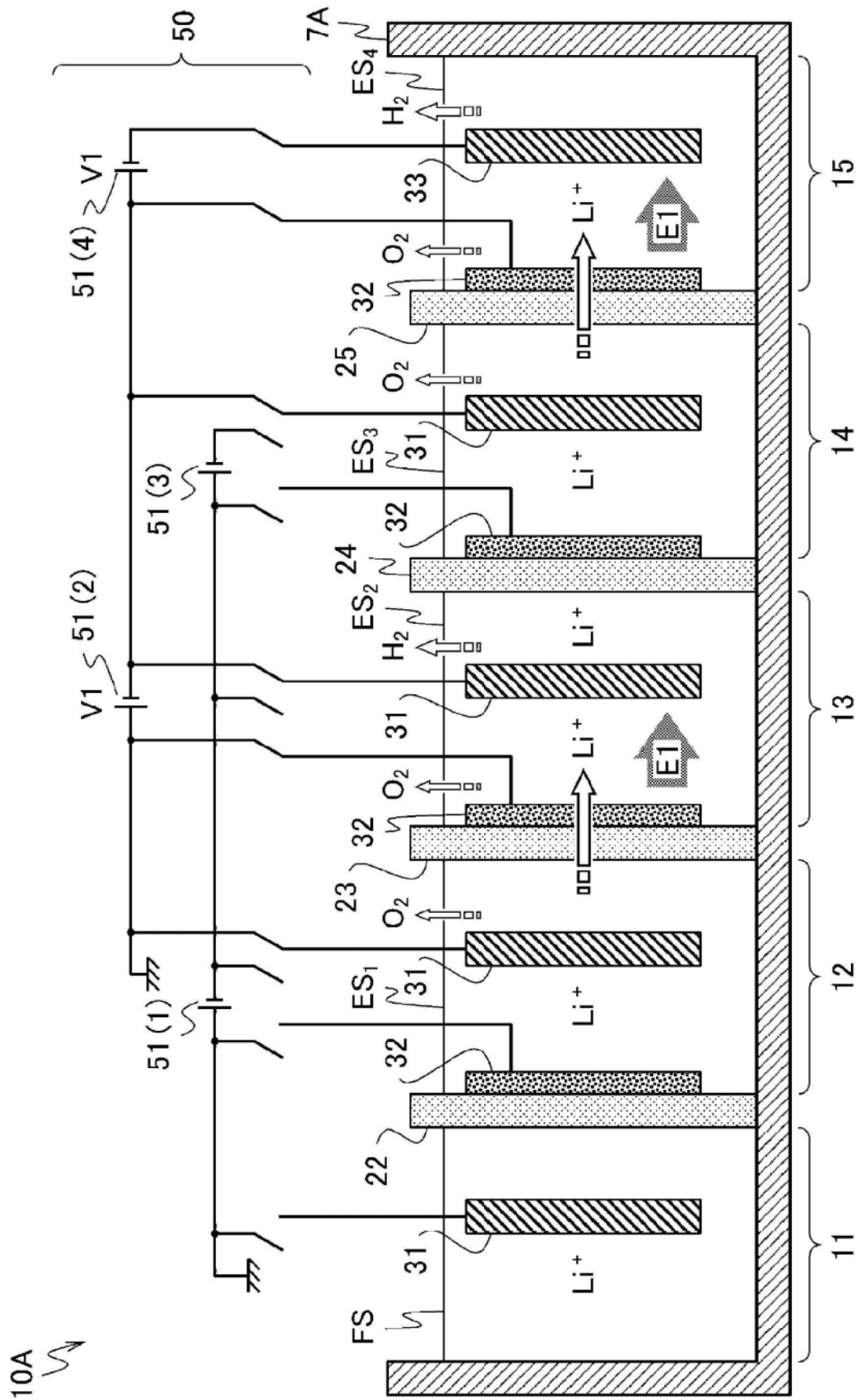


图19B

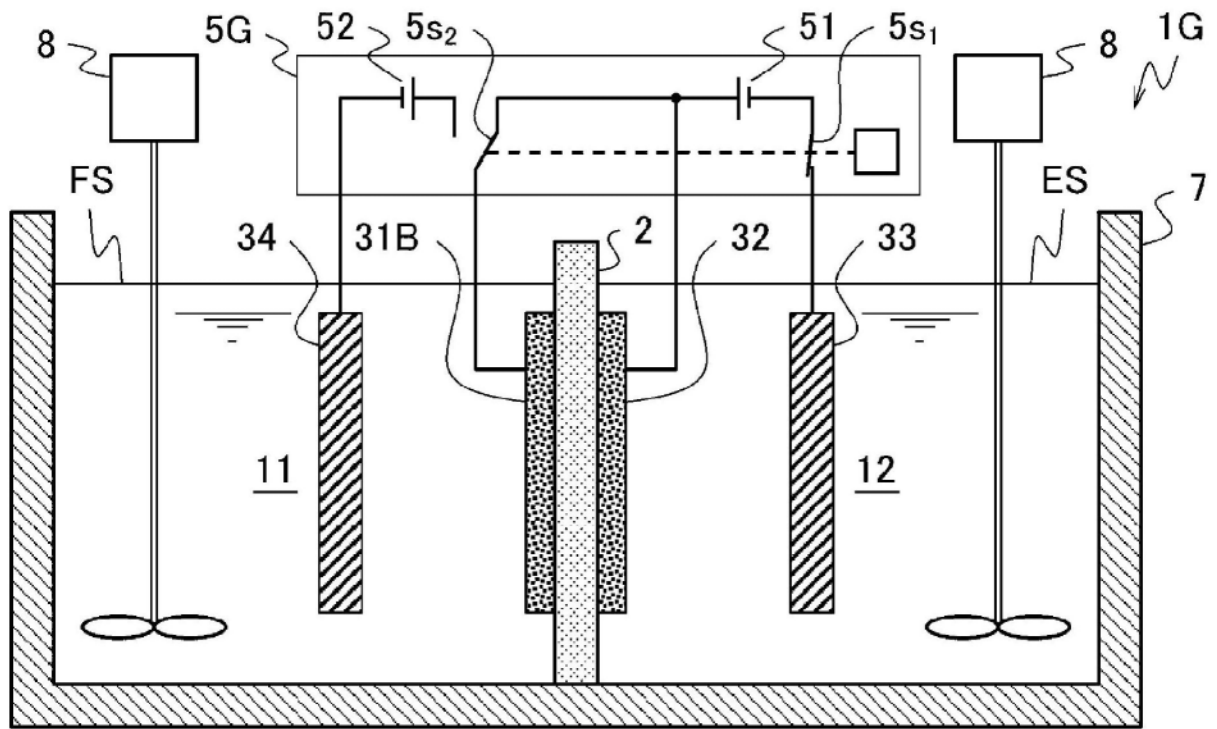


图20

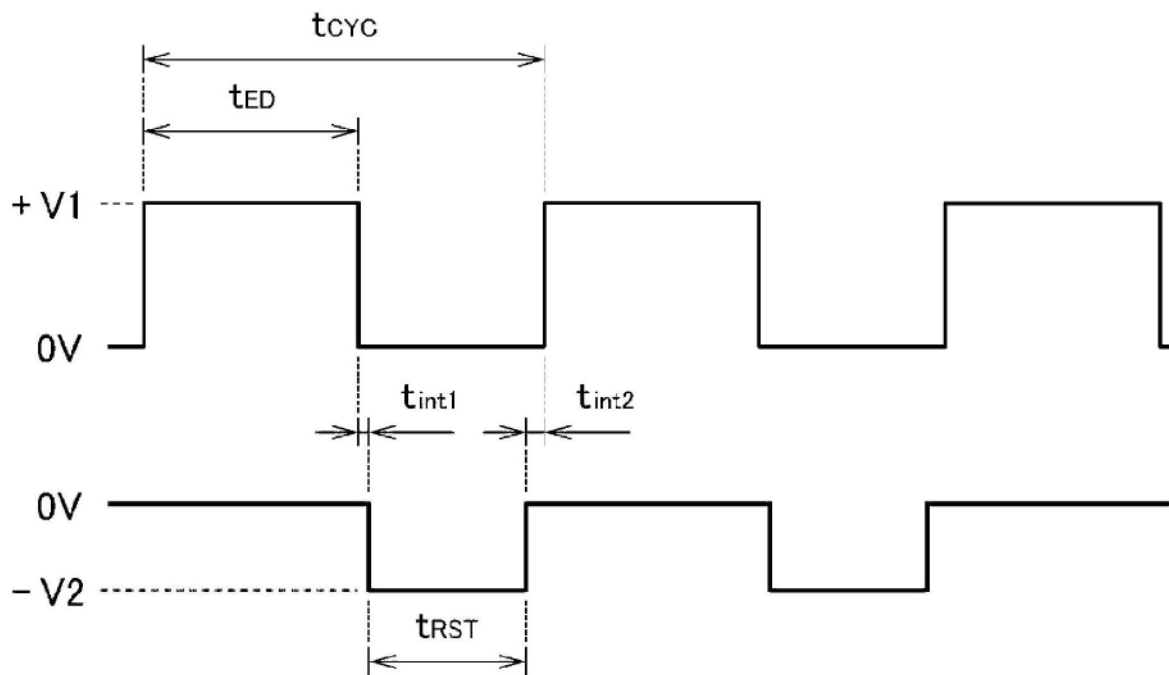


图21

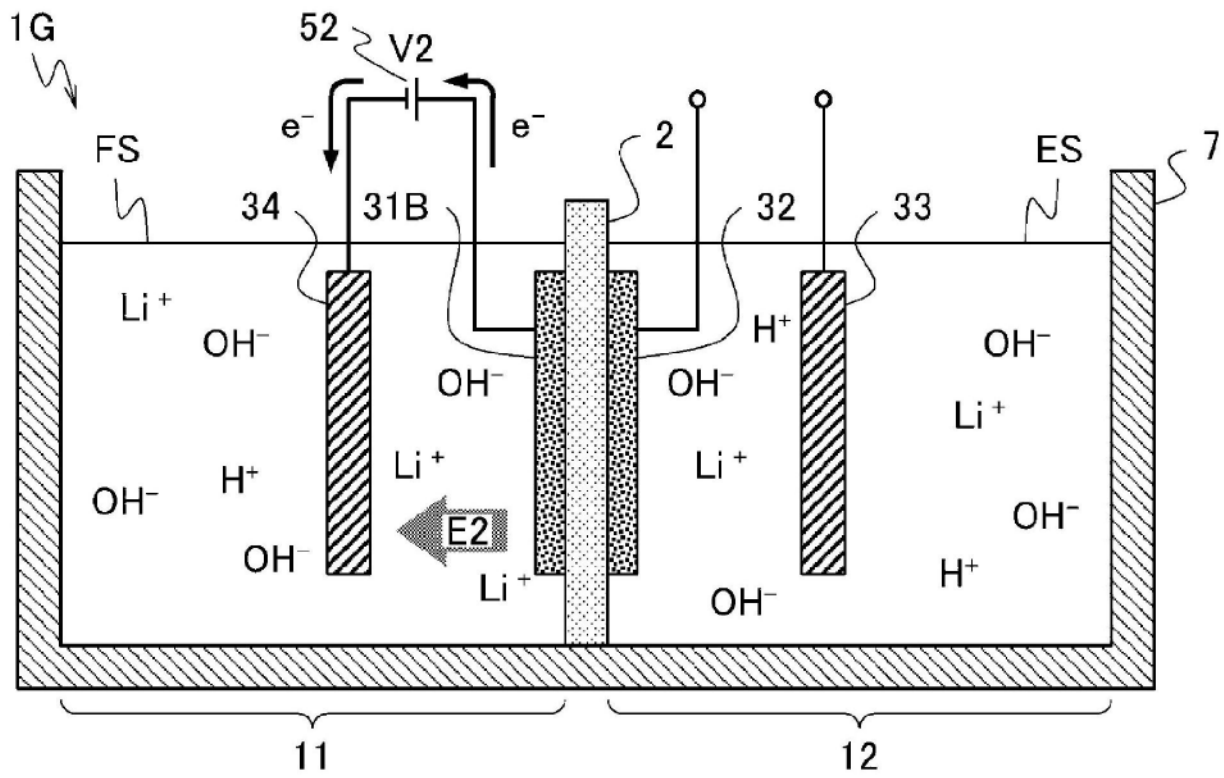


图22

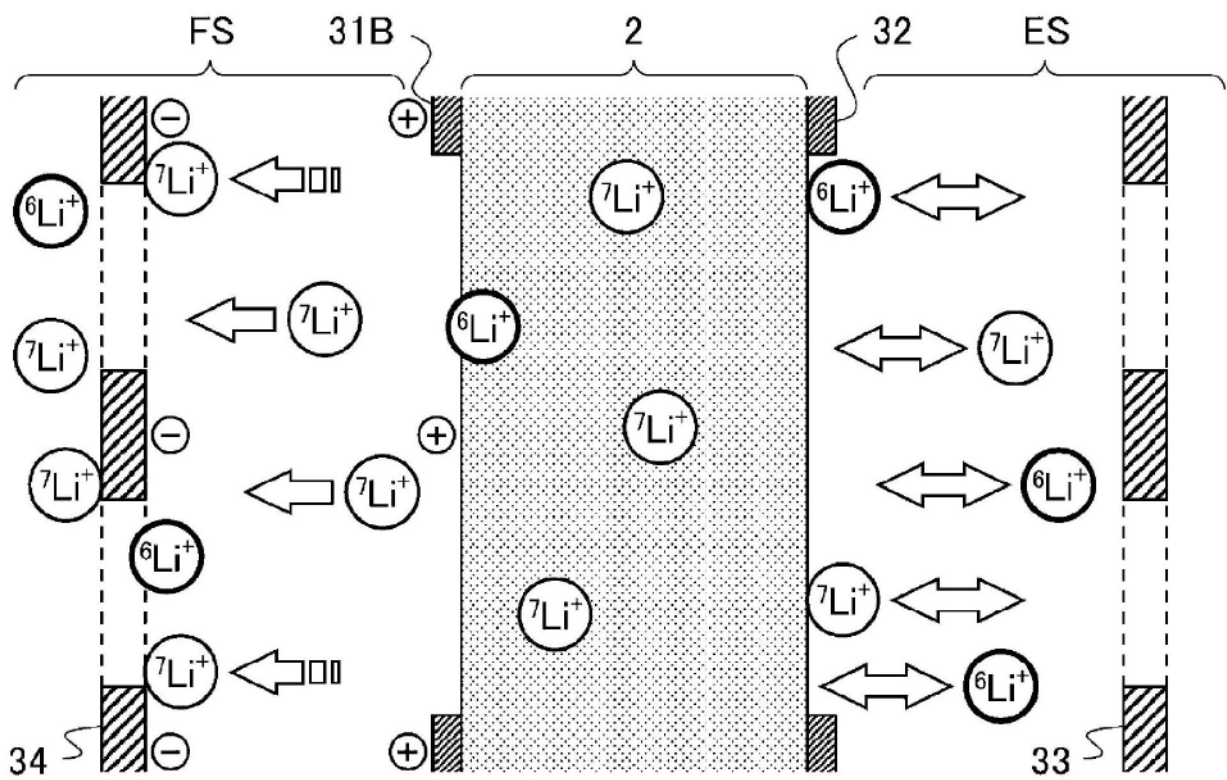


图23

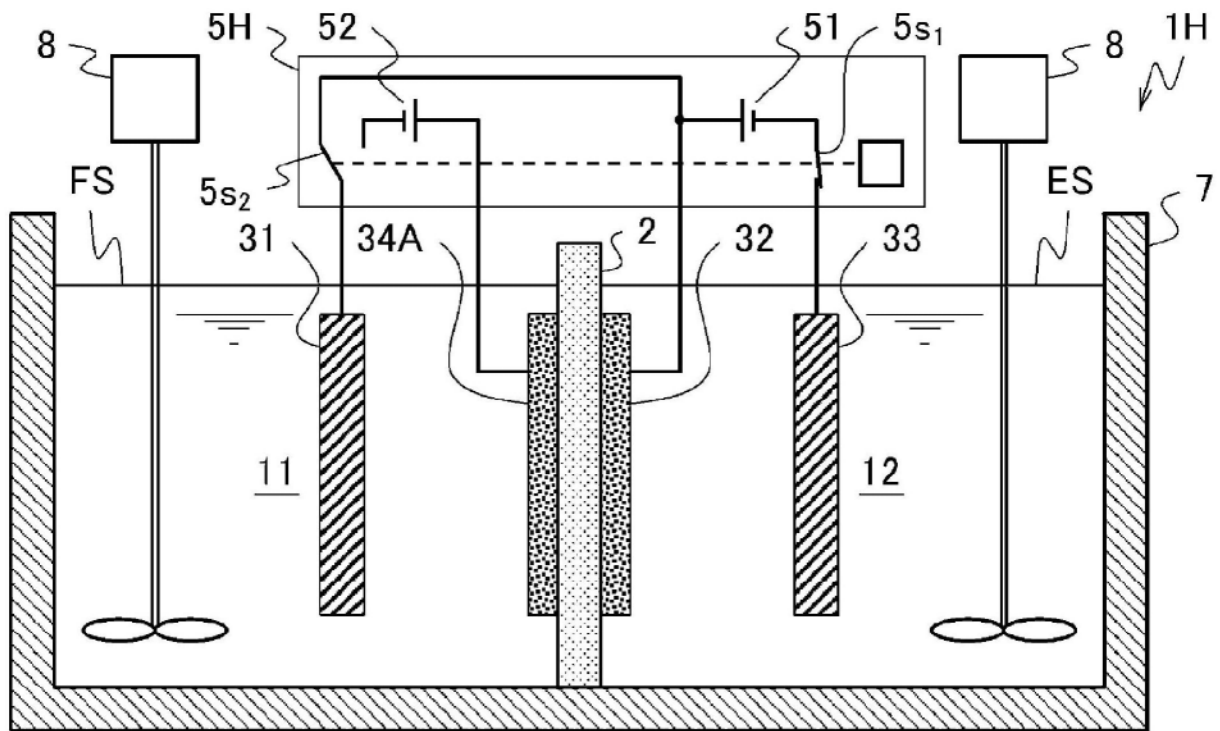


图24

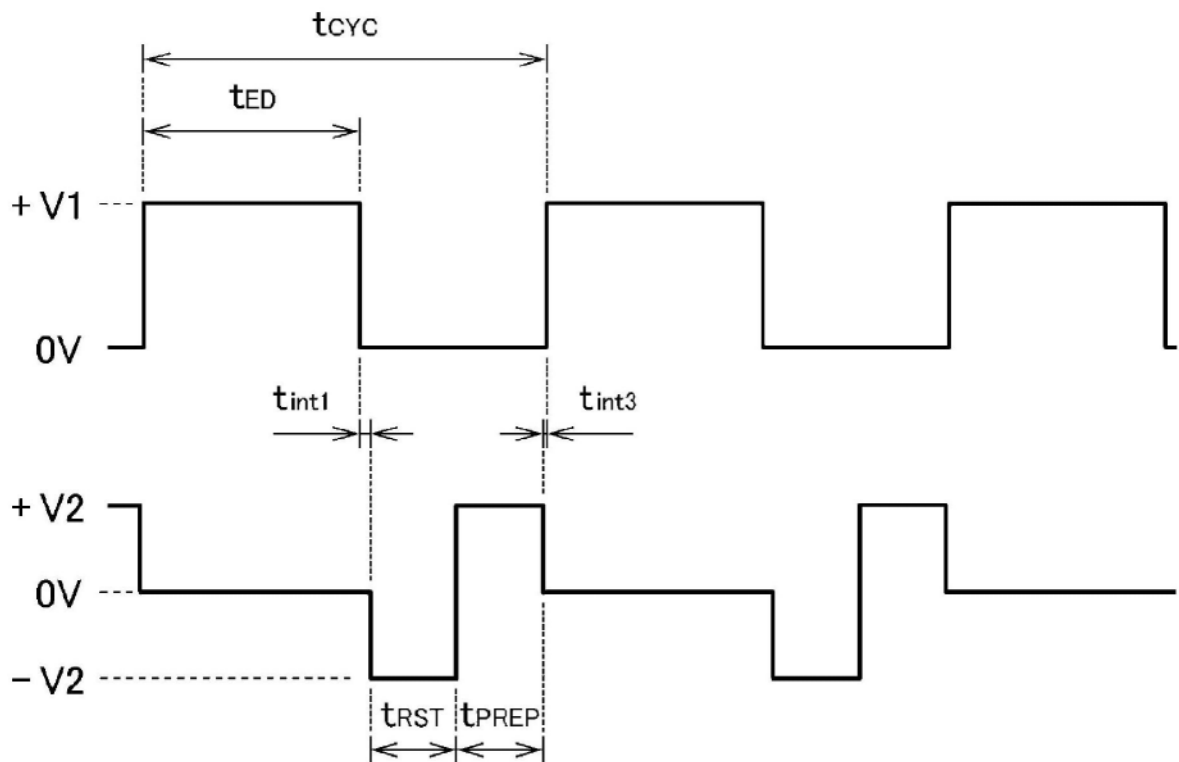


图25

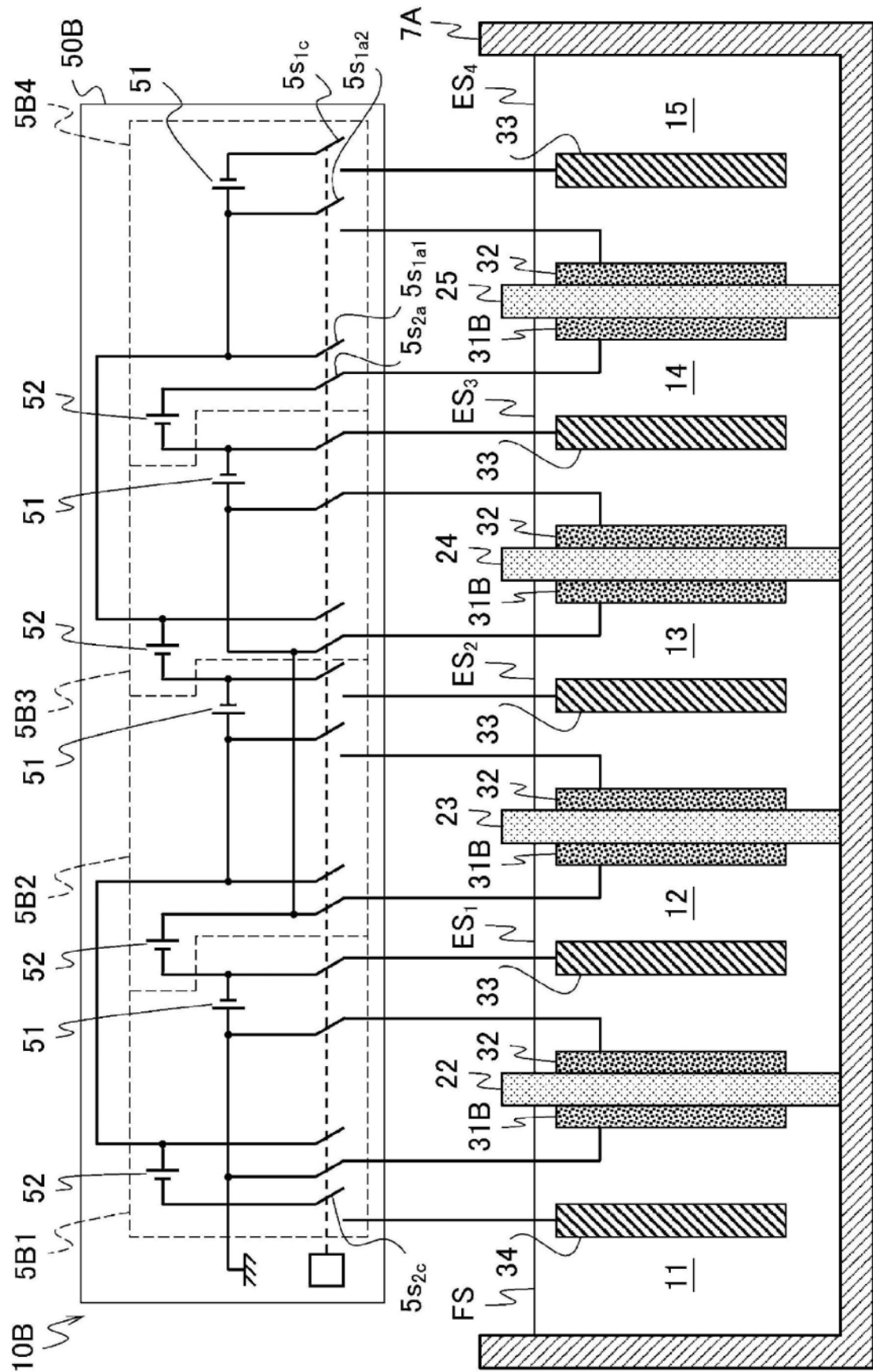


图26

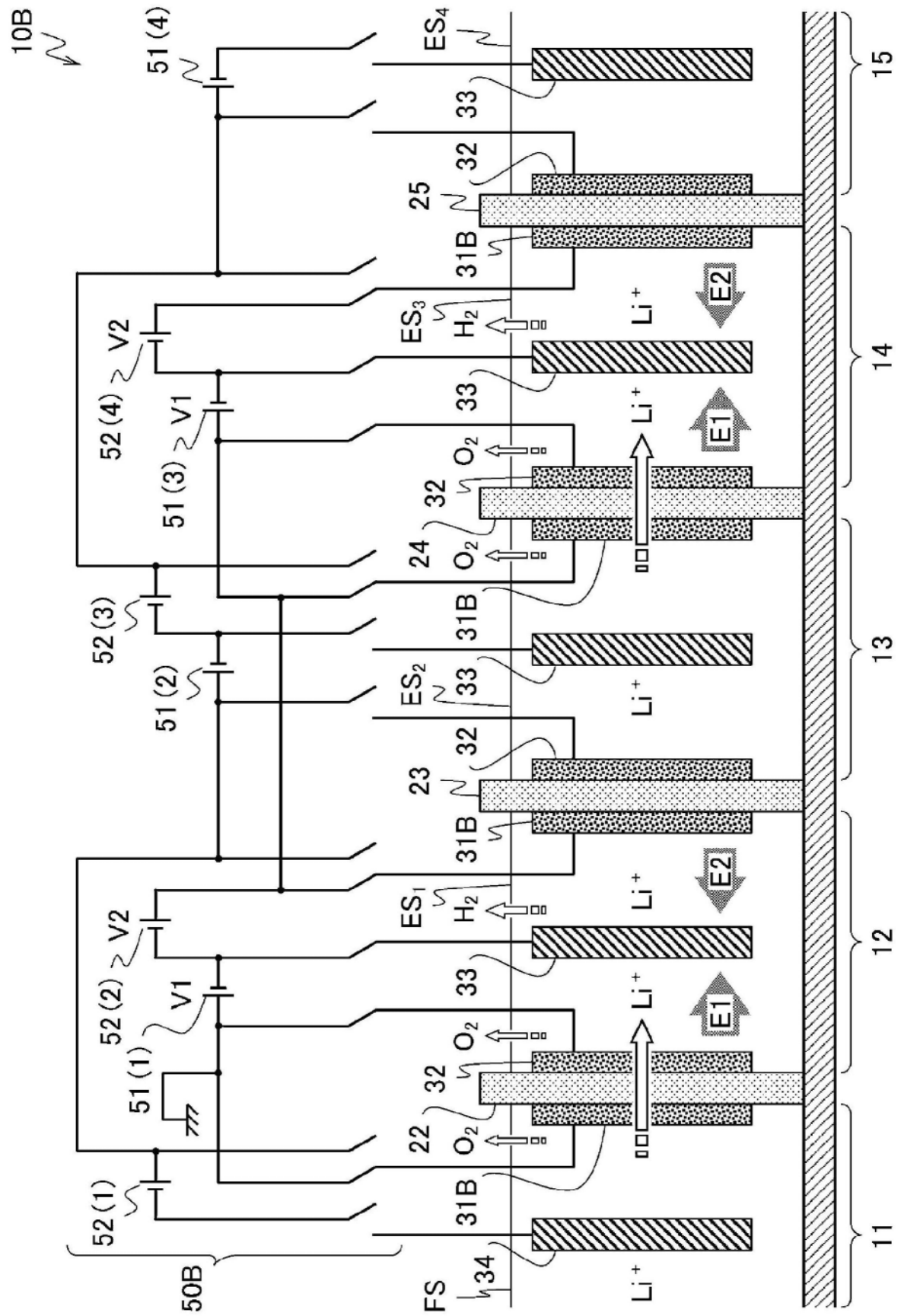


图27A

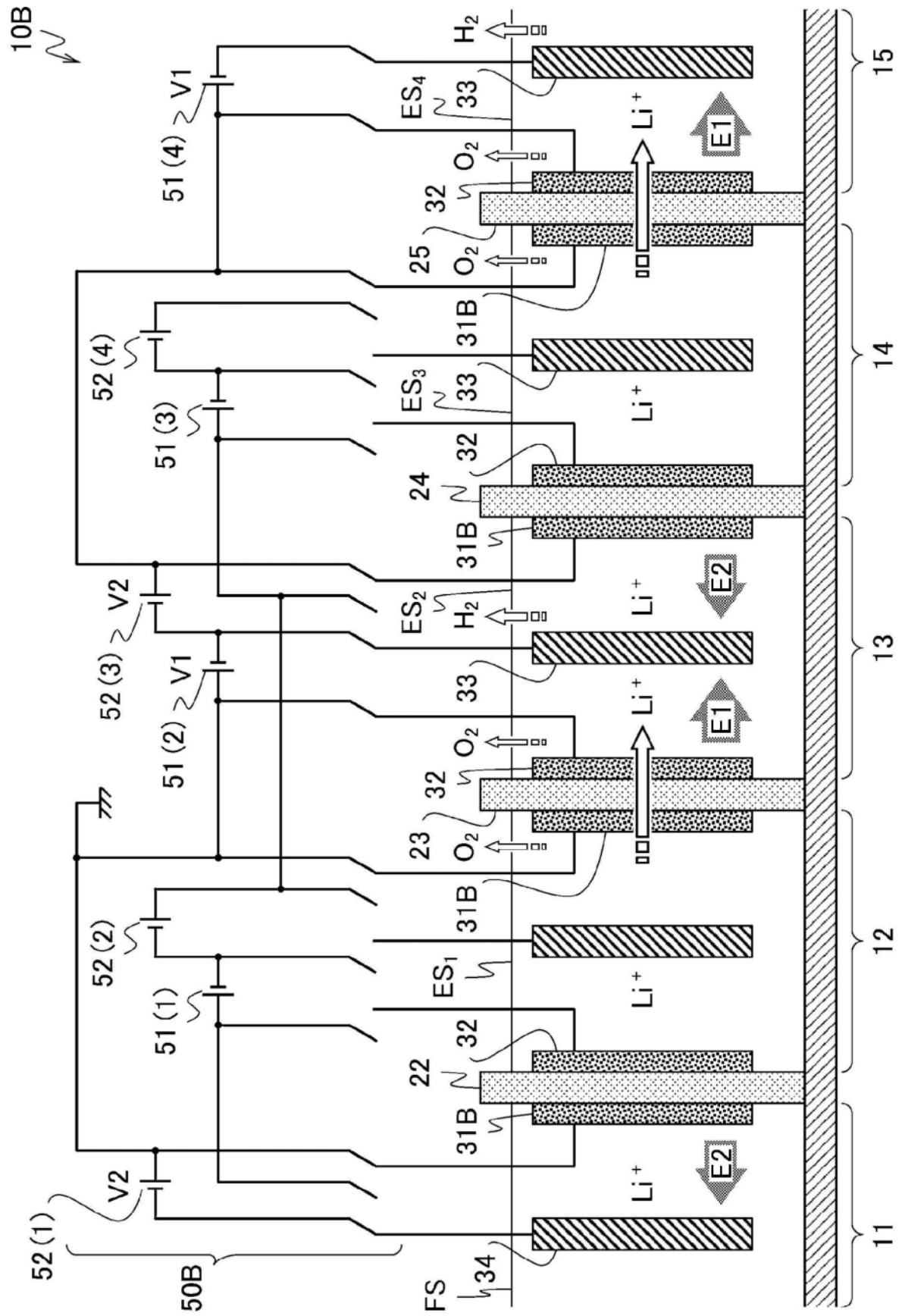


图27B

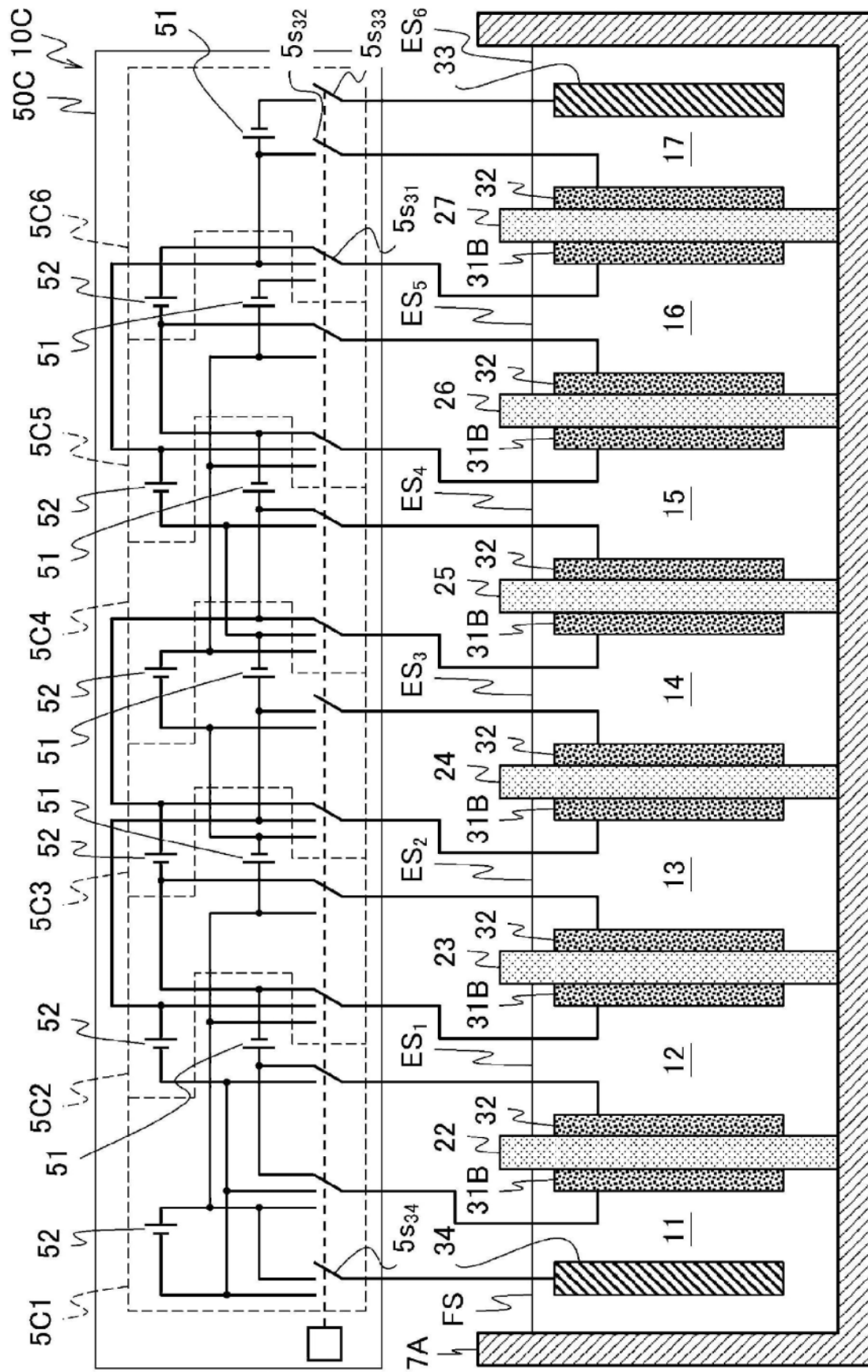


图28

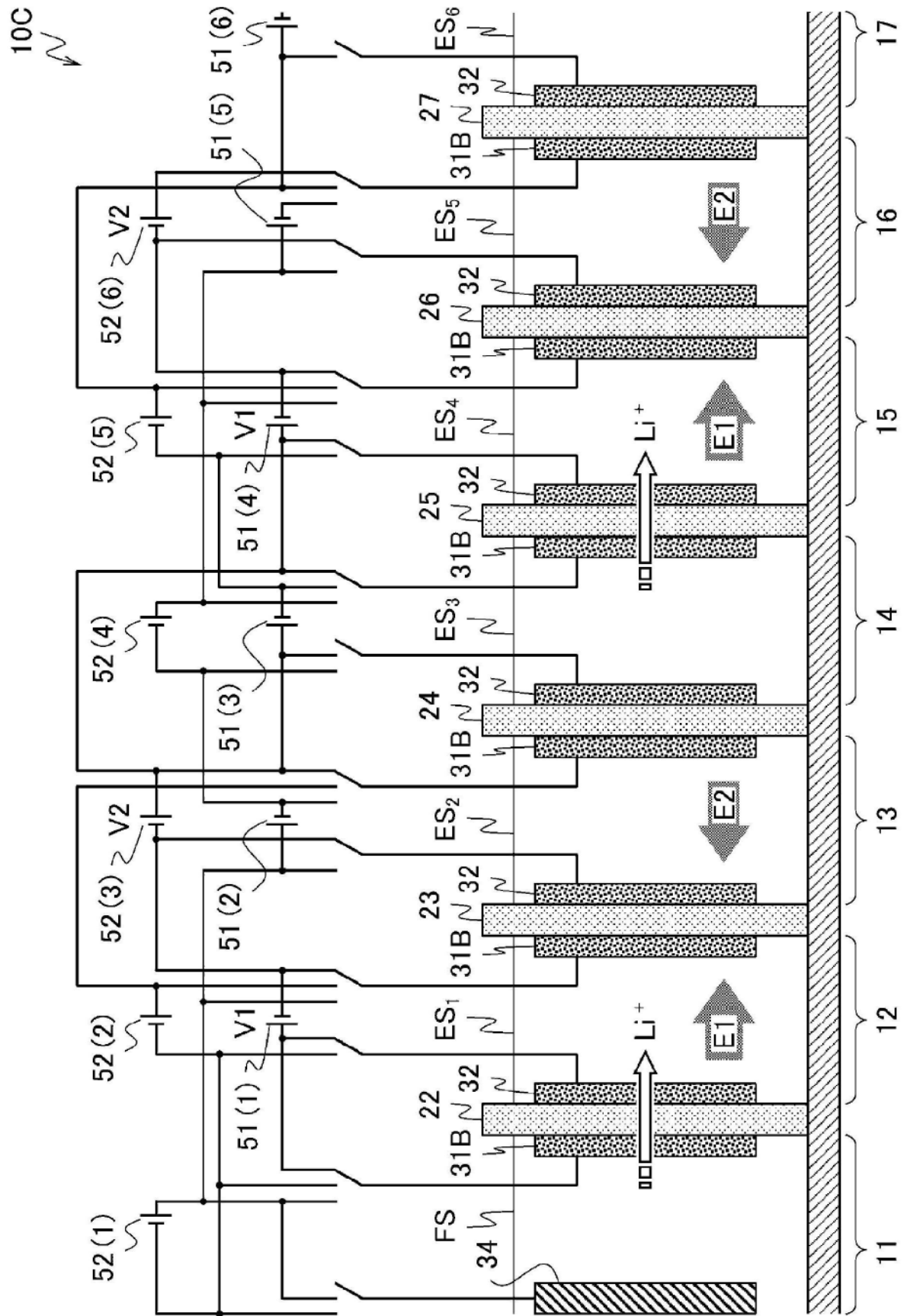


图29A

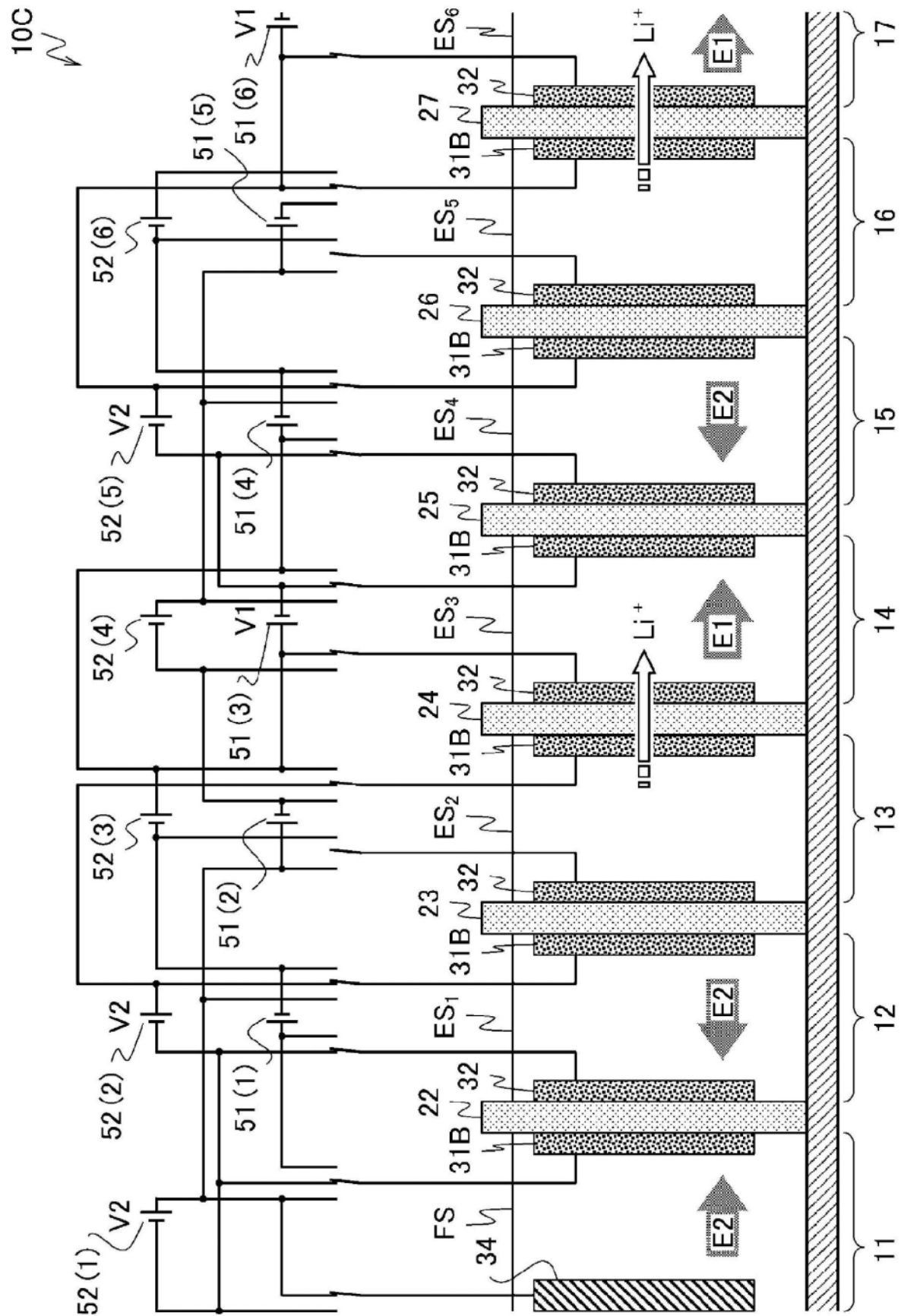


图29C

