(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月13日(13.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/009905 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 59/12 (2006.01) *B01D 61/46* (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01) *C02F 1/469* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025527

(22) 国際出願日: 2021年7月6日(06.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-117141 2020年7月7日(07.07.2020) JP

(71) 出願人: 国立大学法人弘前大学 (**HIROSAKI UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 Aomori (JP).

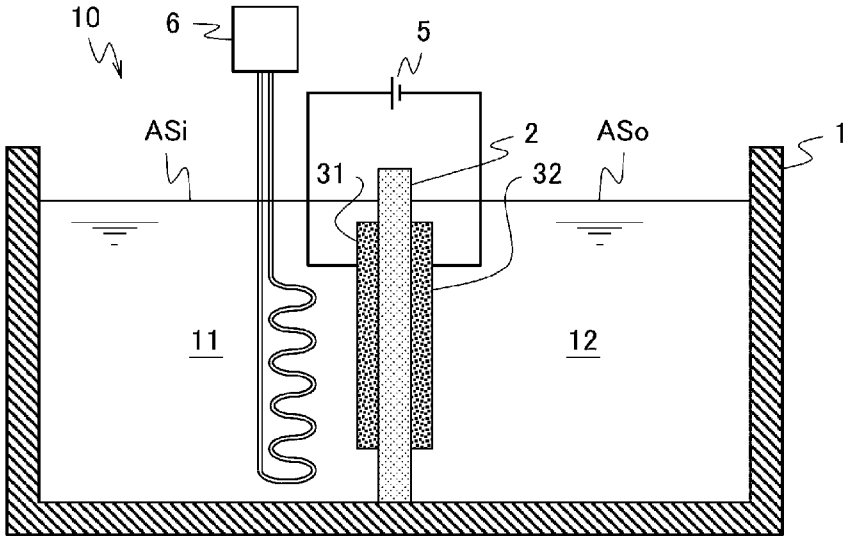
(72) 発明者: 佐々木 一哉 (**SASAKI Kazuya**); 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP). 新村 潔人 (**SHINMURA Kiyoto**); 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (**ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目1番18号 ヒューリック虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** LITHIUM ISOTOPE CONCENTRATION DEVICE, MULTI-STAGE LITHIUM ISOTOPE CONCENTRATION DEVICE, AND LITHIUM ISOTOPE CONCENTRATION METHOD

(54) 発明の名称: リチウム同位体濃縮装置および多段式リチウム同位体濃縮装置、ならびにリチウム同位体濃縮方法



(57) **Abstract:** A lithium isotope concentration device 10 is provided with a treatment tank 1 partitioned into a supply tank 11 and a recovery tank 12 by an electrolyte membrane 2 having lithium-ion conductivity, the electrolyte membrane 2 being cooled by a cooling device 6 via a Li-containing aqueous solution ASi in the supply tank 11 to obtain a low temperature at which the ^{6}Li isotope separation coefficient is larger, and a positive voltage being applied, by a power supply 5 connected between electrodes 31, 32 provided on both surfaces of the electrolyte membrane 2, to the supply tank 11-side electrode 31.

WO 2022/009905 A1

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:リチウム同位体濃縮装置１０は、リチウムイオン伝導性を有する電解質膜２で供給槽１１と回収槽１２とに仕切られた処理槽１を備え、冷却装置６で供給槽１１内のＬｉ含有水溶液ＡＳｉを介して電解質膜２を冷却することにより^{6}Ｌｉ同位体分離係数の大きい低温として、電解質膜２の両面に設けられた電極３１，３２間に接続した電源５で、供給槽１１側の電極３１に正の電圧を印加する。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウム同位体濃縮装置および多段式リチウム同位体濃縮装置、ならびにリチウム同位体濃縮方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム同位体を分離するリチウム同位体濃縮装置および多段式リチウム同位体濃縮装置、ならびにリチウム同位体濃縮方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム（Ｌｉ）は、^{7}Ｌｉと^{6}Ｌｉの２つの安定同位体が存在し、その天然存在比は９２．４１ｍｏｌ％と７．５９ｍｏｌ％である。質量数７の^{7}Ｌｉと質量数６の^{6}Ｌｉは、その性質が大きく異なり、例えば^{7}Ｌｉは原子炉の冷却液のｐＨ（水素イオン濃度）調整に使用される。一方、^{6}Ｌｉは、核融合炉の燃料の三重水素（トリチウム）の生産に使用される。そのため、^{7}Ｌｉと^{6}Ｌｉは、他方の同位体のより少ない状態に濃縮、分離する技術が開発され、アマルガム法、溶融塩法、蒸留法、ならびに、海水等からリチウムイオン$Ｌｉ^{+}$を選択的に回収する方法でもある吸着法および電気透析法（例えば、特許文献１）が知られている。

[0003] 水銀を多量に使用するアマルガム法、リチウム化合物等を高温で加熱する溶融塩法や蒸留法に対して、吸着法や電気透析法は環境負荷等の観点で比較的優れる。一方で、これらの方法は、質量が小さいために移動速度の高速な$^{6}Ｌｉ^{+}$が多く回収されることを利用したものであるが、同位体分離係数が小さく、濃縮方法としては生産性が低い。そこで、本発明者らは、電気透析法によるリチウム同位体の濃縮について、運転開始直後の短時間に限り同位体分離係数が大きいことを見出し、間欠的に電圧を印加することにより効率を高める方法を発明している（特許文献２、非特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第５４２９６５８号公報

特許文献2：特開２０１９－１４１８０８号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献２等に記載された方法は、同位体分離係数を大きくするために、さらなる改良の余地がある。

[0007] 本発明は前記問題点に鑑みてなされたものであり、安全でより効率の高いリチウム同位体濃縮装置および多段式リチウム同位体濃縮装置、ならびにリチウム同位体濃縮方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、電気透析法によるリチウム同位体の濃縮について鋭意研究した結果、$^{7}Li^{+}$と$^{6}Li^{+}$とは、移動度の温度依存性や電圧依存性の程度が異なることを見出し、温度や印加電圧を適切な範囲とすることに想到した。

[0009] すなわち、本発明に係るリチウム同位体濃縮装置は、第１槽と第２槽とに仕切られた処理槽を備え、前記第１槽に収容した、^{6}Liと^{7}Liとをリチウムイオンの状態で含有する水溶液から、前記水溶液よりも^{6}Liの同位体比の高いリチウムイオンを含有する水溶液を前記第２槽で回収する装置であって、前記処理槽を仕切るリチウムイオン伝導性電解質膜と、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極と、前記電極間に電圧を印加する電源装置と、前記リチウムイオン伝導性電解質膜を冷却する冷却装置と、を備える構成とする。また、本発明に係る多段式リチウム同位体濃縮装置は、前記のリチウム同位体濃縮装置の２台以上

を、前記処理槽が一体化されるように連結して備え、前記リチウム同位体濃縮装置のそれぞれのリチウムイオン伝導性電解質膜が、一体化された前記処理槽を３槽以上に仕切るように互いに離間して配置され、隣り合う２台の前記リチウム同位体濃縮装置の一方の前記第２槽が他方の前記第１槽を兼ね、前記冷却装置が、仕切られた前記処理槽の少なくとも１槽に収容した水溶液を冷却する構成とする。

[0010] かかる構成により、リチウムイオン伝導性電解質膜中を、$^{6}Li^{+}$と$^{7}Li^{+}$との移動度の差が大きい低温下でリチウムイオンが移動し、^{6}Ｌｉがより多く移動して回収される。

[0011] 本発明に係るリチウム同位体濃縮方法は、リチウムイオン伝導性電解質膜で第１槽と第２槽とに仕切られた処理槽において、前記第１槽に収容した、^{6}Ｌｉと^{7}Ｌｉとをリチウムイオンの状態で含有する水溶液から、前記水溶液よりも^{6}Ｌｉの同位体比の高いリチウムイオンを含有する水溶液を前記第２槽で回収する方法である。そして、本発明に係るリチウム同位体濃縮方法は、前記リチウムイオン伝導性電解質膜を２０℃以下に冷却しながら、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極同士の間に、前記第１槽側を正として電圧を印加する。あるいは、本発明に係るリチウム同位体濃縮方法は、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極同士の間に、前記第１槽側を正として１．５Ｖ以下の電圧を印加する。

[0012] かかる方法により、リチウムイオン伝導性電解質膜中を、$^{6}Li^{+}$と$^{7}Li^{+}$との移動度の差が大きい条件下でリチウムイオンを移動させて、$^{6}Li^{+}$をより多く移動させて回収することができる。

発明の効果

[0013] 本発明に係るリチウム同位体濃縮装置およびリチウム同位体濃縮方法によれば、^{6}Ｌｉの同位体比のより高い水溶液を効率的に、かつ安全に回収することができる。さらに本発明に係る多段式リチウム同位体濃縮装置によれば、^{6}Ｌｉの同位体比をいっそう高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態に係るリチウム同位体濃縮装置の構成を説明する概略図である。

[図2]リチウムイオンの電気透析を説明する、図１に示すリチウム同位体濃縮装置の概略図である。

[図3A]図１に示すリチウム同位体濃縮装置によるリチウムイオンの電気透析における初期状態のリチウムイオンの挙動を説明する要部拡大図である。

[図3B]図１に示すリチウム同位体濃縮装置によるリチウムイオンの電気透析における移動開始直後のリチウムイオンの挙動を説明する要部拡大図である。

[図3C]図１に示すリチウム同位体濃縮装置によるリチウムイオンの電気透析における移動中のリチウムイオンの挙動を説明する要部拡大図である。

[図4]電解質におけるイオン伝導を説明するモデルである。

[図5]シミュレーションによる、リチウムイオンの電気透析における時間あたりの移動量および同位体比の印加電圧依存性を説明するグラフである。

[図6A]シミュレーションによる、リチウムイオンの電気透析における時間あたりの移動量および同位体比の温度依存性を説明するグラフである。

[図6B]図６Ａの部分拡大図である。

[図7]本発明の実施形態に係る多段式リチウム同位体濃縮装置の構成を説明する概略図である。

[図8]実施例および比較例に係るリチウムの移動量およびリチウムの同位体分離係数の温度依存性を表すグラフである。

[図9]実施例および比較例に係るリチウムの移動量およびリチウムの同位体分離係数の印加電圧依存性を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係るリチウム同位体濃縮装置およびリチウム同位体濃縮方法を実施するための形態について、図を参照して説明する。図面においては、説明を明確にするために、特定の要素の大きさ等を誇張していることがあり、ま

た、形状を単純化していることがある。

[0016] 〔リチウム同位体濃縮装置〕

図１に示すように、本発明の実施形態に係るリチウム同位体濃縮装置１０は、処理槽１、電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）２、電解質膜２の各面に被覆した第１電極３１と第２電極３２（電極）、電源装置５、および冷却装置６を備える。処理槽１は、電解質膜２によって、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉを収容する供給槽（第１槽）１１と、^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏを収容する回収槽（第２槽）１２と、の２つに仕切られている。電源装置５は、直流電源を有し、電源の正（＋）極が、供給槽１１側に設けられた第１電極３１に接続され、負（－）極が、回収槽１２側に設けられた第２電極３２に接続される。冷却装置６は、供給槽１１内のＬｉ含有水溶液ＡＳｉを介して電解質膜２を冷却する。以下、本発明の実施形態に係るリチウム同位体濃縮装置を構成する各要素について説明する。

[0017] 処理槽１は、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉおよび^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏに接触しても腐食等の変質のない材料からなる。そして、処理槽１は、必要な処理能力に対応した容積を有していればよく、形状等は特に限定されない。

[0018] 電解質膜２は、リチウムイオン伝導性を有する電解質であり、電子ｅ$^{-}$が伝導しないことが好ましい。さらに、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉがＬｉ$^{+}$以外の金属イオンを含有する場合には、電解質膜２は、この金属イオンが伝導しないことが好ましい。さらに好ましくは、これらの性質を有するセラミックス製の電解質である。具体的には、リチウムランタンチタン酸化物（$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$、ＬＬＴＯとも称される）等が挙げられる。このような電解質膜２は、一定の割合で格子欠陥を有し、この格子欠陥サイトのサイズが小さいので、Ｌｉ$^{+}$よりも径の大きい金属イオンが伝導しない。例えば、ＬＬＴＯのようなペロブスカイト（ABO_3）構造（Ａ＝Ｌｉ、Ｌａ、または空孔、Ｂ＝Ｔｉ）を有する固体電解質においては、一部のＡサイトに空孔（Ａサイト欠陥）を有する。そして、後記のリチウム同位体濃縮方法で説明するように、Ａサイト欠陥にＬｉ$^{+}$が潜り込み、近傍のＡサイト欠陥同士の間でＬｉ$^{+}$が移動する

。以下、ＡサイトのようなＬｉが存在し得るサイトをＬｉサイト、空孔を有するＬｉサイトをＬｉサイト欠陥と称する。

[0019] 第１電極３１および第２電極３２は、電解質膜２の各面に接触して両面から電圧を印加するために設けられる一対の電極である。第１電極３１および第２電極３２は、電解質膜２の広い範囲に電圧を印加する一方で、電解質膜２の各面の十分な面積に水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏが接触するように、網状等の多孔質構造を有する。第１電極３１は、電解質膜２の供給槽１１側の面（以下、適宜、表面と称する。）に設けられ、下式（１）の反応に対する触媒活性と電子伝導性を有し、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中で電圧印加時にも安定な電極材料、例えば白金（Ｐｔ）で形成される。第２電極３２は、電解質膜２の回収槽１２側の面（以下、適宜、裏面と称する。）に設けられ、下式（２）の反応に対する触媒活性と電子伝導性を有し、反応が進行してLi^+を含有するようになった^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏ中でも電圧印加時に安定な電極材料、例えばＰｔで形成される。

[化1]

$$2Li^+(ASi) + 2OH^- \rightarrow 2Li^+(electrolyte) + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e^- \quad \cdots (1)$$

$$2Li^+(electrolyte) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow + 2Li^+(ASo) \quad \cdots (2)$$

[0020] 電源装置５は、直流電源装置であり、正極が第１電極３１に接続し、負極が第２電極３２に接続して、所定の電圧Ｖを印加する。

[0021] 冷却装置６は、電解質膜２を所定温度とするために設けられ、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉまたは^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏを介して電解質膜２を冷却する。冷却装置６は、液体を冷却する公知の装置を適用することができ、温度調整機能を有することが好ましい。本実施形態において、冷却装置６は投込式（浸漬式）であり、冷媒が流通する管（冷媒管）が供給槽１１内のＬｉ含有水溶液ＡＳｉに浸漬して設置されている。冷却装置６は、電解質膜２を所定の温度にすることができればよく、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉや^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏを均一な液温としなくてよい。ただし、処理槽１の容積等によっては

、撹拌装置を備えてもよい。電解質膜２の温度について詳細は後記するが、３０℃以下であって、水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏが凍結しないように、例えば^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏがリチウム同位体濃縮装置１０の運転開始（電気透析開始）時において純水である場合には０℃以上とする。電解質膜２の温度は、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉまたは^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏの液温を代替として測定することができる。冷却装置６の冷媒管は、処理槽１と同様にＬｉ含有水溶液ＡＳｉや^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏに接触しても腐食等の変質のない材料からなり、形状は特に規定されない。例えば電解質膜２を効率的に冷却するために、冷媒管は、板状の電解質膜２の寸法に合わせて面状に蛇行して、電解質膜２の広い面積において近傍で対面するように設置される。また、電解質膜２の厚み等によっては、冷媒管を供給槽１１と回収槽１２の両方に投入してもよい。また、冷却装置６は、処理槽１を二重構造（ジャケットタンク）としてその内部（ジャケット部）に冷媒を流通する構成としてもよい。あるいは、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉまたは^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏをポンプで処理槽１の外へ循環させて熱交換器で冷却する構成としてもよい。

[0022] Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉは、Ｌｉ源であり、^{7}Ｌｉと^{6}Ｌｉの陽イオン$^{7}Li^{+}$，$^{6}Li^{+}$を含有する水溶液で、例えば水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）水溶液であり、リチウム同位体濃縮装置１０の運転開始時においては、$^{7}Li^{+}$，$^{6}Li^{+}$を天然存在比で含有する。^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏは、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉから回収したリチウムイオンLi^{+}、特に、$^{6}Li^{+}$を多く収容するための水溶液であり、リチウム同位体濃縮装置１０の運転開始時においては、例えば純水である。なお、本明細書において、^{7}Ｌｉと^{6}Ｌｉ（$^{7}Li^{+}$と$^{6}Li^{+}$）は、互いを区別しない場合には、まとめてＬｉ（Li^{+}）と称する。

[0023] 〔リチウム同位体濃縮方法〕

本発明の実施形態に係るリチウム同位体濃縮方法について説明する。まず、図２を参照して、実施形態に係るリチウム同位体濃縮装置によるリチウムイオンの電気透析について説明する。なお、図２に示すリチウム同位体濃縮装置１０においては、冷却装置６を省略する。

[0024] リチウム同位体濃縮装置１０において、電源装置５が、第１電極３１に、第２電極３２に対して正の電圧＋Ｖを印加すると、第１電極３１の近傍では、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中の水酸化物イオン（OH^-）が下式（３）の反応を生じて、電子e^-を第１電極３１へ放出させ、水（H_2O）と酸素（O_2）を発生させる。Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉにおいては、OH^-が減少したことに伴い、電荷のバランスを保つために、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中のLi^+が電解質膜２中へ移動する下式（４）の反応を、電解質膜２の近傍で生じる。下式（３）と下式（４）の反応を総合すると、第１電極３１の近傍では下式（１）の反応を生じることになる。一方、第２電極３２の近傍では、^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏのH_2Oが電子e^-を供給されることにより、下式（５）の反応を生じて、水素（H_2）とOH^-を発生させる。^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏにおいては、OH^-が増加したことに伴い、電荷のバランスを保つために、電解質膜２中のLi^+が移動してくる下式（６）の反応を、電解質膜２の近傍で生じる。下式（５）と下式（６）の反応を総合すると、第２電極３２の近傍では下式（２）の反応を生じることになる。

[化2]

$$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e^- \quad \cdots (3)$$

$$Li^+(ASi) \rightarrow Li^+(electrolyte) \quad \cdots (4)$$

$$2Li^+(ASi) + 2OH^- \rightarrow 2Li^+(electrolyte) + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e^- \quad \cdots (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow \quad \cdots (5)$$

$$Li^+(electrolyte) \rightarrow Li^+(ASo) \quad \cdots (6)$$

$$2Li^+(electrolyte) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow + 2Li^+(ASo) \quad \cdots (2)$$

[0025] これらの反応が生じると、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ、電解質膜２（electrolyte）、および^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏのそれぞれに含まれるLi^+（Li^+（ＡＳｉ）、Li^+（electrolyte）、Li^+（ＡＳｏ））の電気化学ポテンシャル差により、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中からLi^+が電解質膜２を透過して^{6}Ｌｉ回

収用水溶液ＡＳｏへ移動する。これらの反応は、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉから第１電極３１、第２電極３２から^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏへのそれぞれの電子ｅ$^{-}$の時間あたりの移動量が多いほど高速になる。したがって、電圧＋Ｖが大きいほど、電解質膜２中を第１電極３１側から第２電極３２側へ移動するＬｉ$^{+}$の時間あたりの量（移動度）が多くなる。ただし実際には、電圧＋Ｖがある程度以上大きくなると、電解質膜２が電子ｅ$^{-}$も伝導させるようになるため、Ｌｉ$^{+}$の移動度は引き続き増加するものの電圧依存性は低下する。ここで、Ｌｉ$^{+}$が電解質膜２を透過するときの挙動について、図３Ａ～３Ｃを参照して詳細に説明する。図３Ａ～３Ｃは、リチウム同位体濃縮装置１０の電解質膜２の近傍の拡大断面図であり、電極３１，３２は電解質膜２の両面に部分的に接触している。また、水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏは、含有される^{7}Ｌｉ$^{+}$，^{6}Ｌｉ$^{+}$のみをそれぞれ〇で囲って表す。

[0026] 電圧が印加されていない時は、図３Ａに示すように、^{7}Ｌｉ$^{+}$，^{6}Ｌｉ$^{+}$は、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中を浮遊して、電解質膜２の表面への吸着と離脱を交互に繰り返す。この状態から、図３Ｂに示すように、第１電極３１に＋、第２電極３２にーの電圧を印加される。なお、図中、正の電荷を〇の中に＋で表し、負の電荷を〇の中にーで表す。すると、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中のＬｉ$^{+}$（^{7}Ｌｉ$^{+}$，^{6}Ｌｉ$^{+}$）は、前記式（４）の反応として、電解質膜２に溶解しようとする。このとき、電解質膜２の表面におけるＬｉサイト欠陥の近傍に吸着したＬｉ$^{+}$は、このＬｉサイト欠陥に潜り込む。そして、電解質膜２は、電極３１，３２により表面よりも裏面の電位が低い電位勾配があるので、表面のＬｉサイト欠陥に潜り込んだＬｉ$^{+}$は、電解質膜２の深部側の近傍のＬｉサイト欠陥へ飛び移る（ホッピングする）。このように、Ｌｉ$^{+}$は、電解質膜２のＬｉサイト欠陥からその近傍のＬｉサイト欠陥への移動を繰り返して、最終的に前記式（６）の反応として、図３Ｃに示すように、裏面のＬｉサイト欠陥から^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏ中へ移動する。

[0027] また、電解質膜２の表面においては、Ｌｉサイト欠陥の近傍に吸着していたＬｉ$^{+}$が電解質膜２の深部へ移動したことにより、空いたＬｉサイト欠陥に

、さらにその近傍に吸着していた別のＬｉ$^{+}$が移動してきて潜り込んだり、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉ中から新たなＬｉ$^{+}$が吸着したりして、これらのＬｉ$^{+}$が同様に電解質膜２中を移動する。さらに、電解質膜２中をＬｉ$^{+}$が移動することにより、Ｌｉサイト欠陥がＬｉ$^{+}$で埋められたり再び空いたりするため、電解質膜２の表面に新たに発生したＬｉサイト欠陥を通じて、表面に吸着していたＬｉ$^{+}$が裏面側への移動を開始することができる。

[0028] Ｌｉ$^{+}$の電解質膜２におけるサイト間移動（ホッピング）について、図４を参照してさらに詳細に説明する。図４は、電解質におけるイオン伝導を説明するモデルであり、ｘは電解質膜２の厚さ方向の位置、E_pはポテンシャルエネルギーを示す。電解質膜２において、Ｌｉ$^{+}$（^{7}Ｌｉ$^{+}$，^{6}Ｌｉ$^{+}$）は、ポテンシャルエネルギーが極小となるＬｉサイトで安定して存在するが、近傍のＬｉサイトが空孔（破線の〇で表す）であって、活性化エネルギーE_a以上のエネルギーを受けると、このサイト欠陥にサイト間のエネルギー障壁E_mを跳び越えて（ホッピングして）移動し得る（$E_a = E_D/2 + E_m$、E_D：欠陥生成エネルギー）。また、イオンは、ポテンシャルエネルギー極小の位置において周波数Γ_0で熱振動していると仮定することができ、この周波数（頻度因子）Γ_0に対応した頻度（ホッピングレートΓ）でホッピングし得る。周波数Γ_0は、イオンの質量の平方根に反比例する。^{6}Ｌｉは、質量が^{7}Ｌｉに対して６／７倍と小さいので、周波数Γ_0が^{7}Ｌｉの（$\sqrt{(7/6)}$）倍であり、詳しくは後記するように、電解質膜２における平均移動速度が^{7}Ｌｉの（$\sqrt{(7/6)}$）倍高速になる。また、例えば、電解質膜２のあるＬｉサイト欠陥に対して、近傍の等距離の２箇所にそれぞれ^{7}Ｌｉ$^{+}$と^{6}Ｌｉ$^{+}$が存在する場合、^{6}Ｌｉ$^{+}$が優先的に飛び移ってくると推測される。

[0029] また、電解質膜２のＬｉサイトにおける、すなわち基底状態における^{7}Ｌｉ$^{+}$，^{6}Ｌｉ$^{+}$は、零点振動$h\omega_I$の分だけポテンシャルエネルギーが高くなる。零点振動$h\omega_I$は同位体に依存し、^{7}Ｌｉ$^{+}$よりも^{6}Ｌｉ$^{+}$の方が大きい。同様に、励起状態においても、零点振動$h\omega_S$は^{6}Ｌｉ$^{+}$の方が大きい。したがって、^{7}Ｌｉ$^{+}$よりも質量の小さい^{6}Ｌｉ$^{+}$の方が、基底状態、励起状態共に、零点振動$h\omega_I$，ｈ

ω_Sを考慮したポテンシャルエネルギーが高い。ただし、$^6Li^+$の方が、これら励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー差であるエネルギー障壁E_mが小さく（$E_m(^7Li^+) > E_m(^6Li^+)$）、すなわち活性化エネルギー$E_a$が小さい。その結果、$^6Li^+$は、受けるエネルギーが$^7Li^+$よりも小さくてもホッピングし得る。$Li^+$は、受けたエネルギーにおける活性化エネルギー$E_a$に対する余剰が多いほど、時間あたりの移動量、すなわち移動度μが増加する。したがって、印加電圧＋Ｖを大きくするほど、Li^+の移動度が増加する。また、$^6Li^+$の方が$^7Li^+$よりも小さい電圧＋Ｖで活性化エネルギーE_aに対する余剰エネルギーが同等となり、かつ、このとき、$^6Li^+$の方が周波数Γ_0比の分、移動度μが高い。図５に、シミュレーションによる時間あたりの$^6Li^+$, $^7Li^+$移動量および移動Li^+の同位体比の印加電圧依存性を示す。シミュレーションは、マクスウェル－ボルツマン分布に従う活性化エネルギーE_aの分布を正規分布にて近似した。詳しくは、$^6Li^+$, $^7Li^+$それぞれについて、受けたエネルギー毎に、活性化エネルギーE_a（$^6Li^+ < ^7Li^+$とした）を超えるLi^+の割合を、活性化エネルギーE_aを平均値とする正規分布の確率密度から算出し、その累積に周波数Γ_0比を乗じて移動度μの相対値とした。同位体比は、シミュレーションの単純化のために、移動前の$^7Li^+$と$^6Li^+$の存在比を１：１として算出した。

[0030] 図５に示すように、$^6Li^+$, $^7Li^+$の移動度は、印加電圧＋Ｖが大きくなるにしたがいそれぞれ０からＳ字曲線状に増加するが、$^7Li^+$に対して、活性化エネルギーE_aの小さい$^6Li^+$が、電圧＋Ｖの小さい側にずれて変化し、また、周波数Γ_0比の分高い。なお、図５の$lim\mu$は、時間あたりの$^6Li^+$移動量の極限を表す。したがって、印加電圧＋Ｖが電解質膜２中で$^6Li^+$を移動させる範囲において小さいほど、$^6Li^+$が$^7Li^+$に対してより多く移動する。そして、印加電圧＋Ｖが大きくなって$^6Li^+$, $^7Li^+$の移動度がそれぞれ収束すると互いの差が小さくなって、同位体比が$(\sqrt{(7/6)})/(1+\sqrt{(7/6)})$に収束する。ただし、実際には、電圧＋Ｖを増加させると、$^6Li^+$, $^7Li^+$の移動度が図５に示すような極限に到達する前に、電圧依存性が著しく低下すると

考えられる。詳しくは、前記したように、電解質膜２の両面間に印加される電圧がある値以上に大きくなると、電解質膜２を構成する遷移金属イオンの一部が還元して（例えば、電解質膜２がＬＬＴＯであれば、$Ti^{4+}+e^{-}\rightarrow Ti^{3+}$）、電解質膜２が回収槽１２側から供給槽１１側へ電子e^{-}を伝導するようになる。その結果、与えられた電気エネルギーの大半が電子e^{-}の伝導に消費されるので、Li^{+}の移動度の電圧依存性が低下し、Li^{+}の移動におけるエネルギー効率が低下する。さらに、電解質膜２を構成する遷移金属イオンの一部が還元することにより、この還元したイオンのイオン半径が大きくなり（例えば、電解質膜２がＬＬＴＯであれば、$Ti^{4+}<Ti^{3+}$）、Li^{+}の移動のためのボトルネックが広がるので、移動するLi^{+}の^{6}Li同位体比が急激に低下することになる。また、電解質膜２を伝導する電子e^{-}で発生するジュール熱によって電解質膜２の温度が上昇するので、後記するように、移動するLi^{+}の^{6}Li同位体比が低下することになる。具体的には、電解質膜２の電子伝導性等にもよるが、２．０Ｖ超における電圧を印加されると、電解質膜２に電子伝導性が発現し得る。したがって、電圧＋Ｖは２．０Ｖ以下であることが好ましく、さらに、印加電圧が小さいほど同位体分離係数が大きくなるので、電圧＋Ｖが１．５Ｖ以下であることがより好ましく、１．０Ｖ以下であることがさらに好ましい。一方、Li^{+}を電解質膜２中で移動させることができれば電圧＋Ｖの下限は特に規定されず、例えば、電解質膜２の電子伝導性や水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏの水素イオン濃度等にもよるが、０．５Ｖ以上の範囲で設定することが好ましい。ただし、印加電圧＋Ｖが小さいほどLi^{+}の移動度μが低下するので、生産性が低下し過ぎない程度とすることが好ましい。

[0031] また、イオン移動度μは、イオンの拡散係数Ｄと下式（７）の関係である（Ｔ：温度（Ｋ）、ｋ：ボルツマン定数）。拡散係数Ｄは、下式（８）で表されるように、ホッピングレートΓに比例する（ａ：サイト間の平均距離（ジャンプ長さ）、n_c：キャリア密度、ｆ：イオンとその周囲とで決まる相関効果係数、ｄ：拡散場のディメンジョン）。また、式（８）の頻度因子Γ_0は、下式（９）で表されるように、温度Ｔに比例し、また、（Z_s^{vib}/Z_I^{vib}）が

質量数ｍの平方根に反比例するので、頻度因子Γ$_0$は質量数ｍの平方根に反比例する（ｈ：プランク定数、Z_s^{vib}：サドルポイントでのフォノン分配関数、Z_I^{vib}：初期状態でのフォノン分配関数、C_1：定数）。式（８）と式（９）より、拡散係数Ｄは、下式（１０）で表される。そして、式（７）と式（１０）より、イオン移動度μは、下式（１１）で表される（C_2：定数）。式（１１）に示すように、イオン移動度μは、^{7}Ｌｉ$^+$に対して、質量数ｍおよび活性化エネルギーＥ$_a$の小さい^{6}Ｌｉ$^+$の方が高い。そして、イオン移動度μは温度Ｔに依存し、その依存性の程度は活性化エネルギーＥ$_a$に影響される。

[数1]

$$kT\mu = D \quad \cdots (7)$$

$$D = \frac{a^2 n_c f}{2d}\Gamma = \frac{a^2 n_c f}{2d}\Gamma_0 exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \cdots (8)$$

$$\Gamma_0 = \frac{kT}{h}\frac{Z_s{}^{vib}}{Z_I{}^{vib}} = \frac{kT}{h}\frac{C_1}{\sqrt{m}} \quad \cdots (9)$$

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

$$\mu = \frac{D}{kT} = \frac{a^2 n_c f}{2dh}\frac{C_1}{\sqrt{m}} exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) = \frac{C_2}{\sqrt{m}} exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \cdots (11)$$

[0032] 式（１１）に基づき、温度依存性について、時間あたりの相対的な^{7}Ｌｉ$^+$，^{6}Ｌｉ$^+$移動量および移動Ｌｉ$^+$の同位体比を算出し、図６Ａに示す。活性化エネルギーＥ$_a$は、^{7}Ｌｉ$^+$が０．３０ｅＶ、^{6}Ｌｉ$^+$が０．２５ｅＶとして算出した。同位体比は、電圧依存性のシミュレーションと同様に、移動前の^{7}Ｌｉ$^+$と^{6}Ｌｉ$^+$の存在比を１：１として算出した。図６Ａに示すように、^{7}Ｌｉ$^+$，^{6}Ｌｉ$^+$の移動度は、温度が高くなるにしたがいそれぞれ指数関数的に増加するが、活性化エネルギーＥ$_a$の大きい^{7}Ｌｉ$^+$の方が温度依存性が大きい。したがって、温度が高くなるにしたがい、移動度の低い^{7}Ｌｉ$^+$と高い^{6}Ｌｉ$^+$との比が小さくなる。詳しくは図６Ａに示すように、^{6}Ｌｉ同位体比は、移動度が極めて低い低温域で１近傍から急激に低下し、さらに温度が高くなるにしたがい、緩やかに

なりながら減少し、(√(７／６))／(１＋√(７／６))に収束する。このように、温度が低いほど、移動するＬｉ$^{+}$における^{6}Ｌｉ$^{+}$の割合が高い。

[0033] 本実施形態において適用可能な温度範囲は、水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏの凝固点以上沸点未満であり、^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏが電気透析開始時において純水である場合には０～１００℃である。図６Ｂに、図６Ａの－５０～５０℃における拡大図を示す。図６Ｂに示すように、本実施形態で適用され得る温度範囲においては、^{6}Ｌｉ同位体比の温度依存性は略線形であり、温度が低いほど高くなる。このことから、電解質膜２の温度は、２０℃以下が好ましく、１５℃以下がより好ましく、１０℃以下がさらに好ましく、５℃以下がいっそう好ましい。

[0034] 本実施形態に係るリチウム同位体濃縮方法においては、電圧印加時間が経過するにしたがい、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉに残存するＬｉ$^{+}$の^{6}Ｌｉ同位体比（^{6}Ｌｉ／(^{7}Ｌｉ＋^{6}Ｌｉ)）が低下するので、新たに移動するＬｉ$^{+}$の^{6}Ｌｉ同位体比が減少する。そこで、^{6}Ｌｉをより効率的に濃縮するために、例えば、^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏが所定のＬｉ$^{+}$濃度に到達したら、または所定の電圧印加時間が経過したら、供給槽１１のＬｉ含有水溶液ＡＳｉを交換してもよい。また、同位体分離係数をより大きくするために、電圧印加（運転）開始直後の同位体分離係数が大きい状態を繰り返すように、間欠的に電圧＋Ｖを印加したり、逆向きの電圧－Ｖ′（Ｖ＞Ｖ′）と交互に印加したりしてもよい（特許文献２、非特許文献１参照）。電気透析終了後の^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏに対しては、例えば、必要に応じて水分を蒸発させてＬｉを濃縮した後に、炭酸ガス（CO_2）バブリング等により炭酸リチウム（Li_2CO_3）を生成し、析出させることにより、^{6}Ｌｉを回収することができる。あるいは、炭酸リチウムを生成した後にさらに、冷却または水分を蒸発させる等により過飽和状態として水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を生成し、析出させることにより、^{6}Ｌｉを回収することもできる。

[0035] （変形例）

本実施形態に係るリチウム同位体濃縮方法においては、電解質膜２の温度

が低いほど^{6}Ｌｉ同位体比を高くして回収することができる（図６Ａ、図６Ｂ参照）が、Ｌｉ含有水溶液ＡＳｉや^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏが凍結しないようにその凝固点以上で冷却する必要がある。そこで、水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏ、特に^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏは、凝固点が０℃未満に降下するように、電解質膜２を透過しない溶質を含有していてもよい。このような溶質は、これを含有した水溶液ＡＳｉ，ＡＳｏが電解質膜２や電極３１，３２等を腐食させないものとする。具体的には、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ、食塩）、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）、塩化カルシウム（$CaCl_2$）、塩化カリウム（ＫＣｌ）等の塩、または、エチレングリコール等の有機溶剤が挙げられる。前記したように電気透析終了後の^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏから^{6}Ｌｉを回収するために炭酸ガスをバブリングする場合には、炭酸リチウム以外の析出物（炭酸塩）を生成せず、かつ凝固点降下が大きい塩化ナトリウムが特に好ましい。なお、^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏは、炭酸ガスをバブリングする前に水分を蒸発させてＬｉを濃縮する場合には、水分の減少によって析出した塩をろ過等の一般的な方法によって除去してからバブリングすることが好ましい。あるいは、回収した^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏについて炭酸ガスのバブリングの前に、０℃以上、例えば室温以上の温度で通常の電気透析等（例えば、特開２０１９－１４１８０７号公報参照）を行って、純水等にＬｉを選択的に回収してもよい。このような方法によれば、電解質膜２を０℃以下に冷却、より好ましくは０℃未満に冷却して、^{6}Ｌｉ同位体比をいっそう高くして効率的に濃縮することができる。

[0036] 〔多段式リチウム同位体濃縮装置〕

本発明に係るリチウム同位体濃縮装置１０は、供給槽１１内のＬｉ含有水溶液ＡＳｉに対して^{6}Ｌｉ同位体比の高いＬｉを含有する水溶液（^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏ）が回収槽１２で得られる。そこで、このＬｉ回収後の^{6}Ｌｉ回収用水溶液ＡＳｏを、空にした供給槽１１に投入することにより、さらに^{6}Ｌｉ同位体比の高いＬｉを含有する水溶液が得られる。そこで、図７に示すように、リチウム同位体濃縮装置１０の回収槽１２を別のリチウム同位体濃縮

装置１０の供給槽１１と一体化するように連結させたカスケード構造とすることにより、段階的に^{6}Ｌｉを濃縮することができる。このような多段式リチウム同位体濃縮装置２０は、処理槽１Ａと、処理槽１Ａを一方向に５つの槽１１，１２，１３，１４，１５に仕切るように間隔を空けて平行に配置された４枚の電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）２と、電解質膜２のそれぞれの各面に被覆した第１電極３１および第２電極３２（電極）と、電源装置５０と、冷却装置６Ａと、を備える。電源装置５０は、電解質膜２毎にその両面の電極３１，３２間に接続したリチウム同位体濃縮装置１０の電源装置５（図１参照）を備え、隣り合う電源装置５を直列に接続した構成である。なお、間欠的に電圧を印加する場合には、すべての電源装置５を同期させることが好ましい。また、多段式リチウム同位体濃縮装置２０においては、隣り合う２枚の電解質膜２の対向する側のそれぞれの面に設けられた第２電極３２と第１電極３１とが、導体で接続されて短絡している。冷却装置６Ａは、４枚の電解質膜２を冷却するために、槽１２および槽１４に投入された２本の冷媒管を備える。なお、すべての電解質膜２を所定温度に冷却することができれば、冷媒管の本数や冷却装置６Ａの構成は限定されない。その他各要素は、リチウム同位体濃縮装置１０の構成で説明したとおりである。すなわち、多段式リチウム同位体濃縮装置２０は、４台のリチウム同位体濃縮装置１０を、それぞれの処理槽１を処理槽１Ａに一体化するように連結した構造であり、隣り合う２台のリチウム同位体濃縮装置１０，１０の一方の回収槽１２が他方の供給槽１１と兼用になる。

[0037] 多段式リチウム同位体濃縮装置２０によるリチウム同位体濃縮方法は、リチウム同位体濃縮装置１０による方法と同様であり、図中、左端の供給槽１１に^{7}Ｌｉ，^{6}Ｌｉを天然存在比で含有するＬｉ含有水溶液ＡＳｉを投入し、その他の各槽１２，１３，１４，１５に純水を投入する。電源装置５０の複数の電源がそれぞれ正の電圧＋Ｖを印加することにより、図中、左から右へLi^{+}が移動して、槽１２，１３，１４，１５の各槽内の純水が^{6}Ｌｉ同位体比の異なるＬｉを異なる濃度で含有する水溶液AS_1，AS_2，AS_3，ＡＳｏになる

。^{6}Ｌｉ同位体比はＡＳｉ＜$ＡＳ_{1}$＜$ＡＳ_{2}$＜$ＡＳ_{3}$＜ＡＳｏの順に高くなる。したがって、$Ｌｉ^{+}$の１枚の電解質膜２における移動による同位体分離係数が大きくなくても、^{6}Ｌｉ同位体比の高いＬｉを回収することができるので、低温や低電圧により$Ｌｉ^{+}$移動度を極度に低下させなくてよく、生産性を高くすることができる。

[0038] 多段式リチウム同位体濃縮装置２０は、電解質膜２、ならびに電解質膜２毎に設けられる第１電極３１と第２電極３２の数が特に規定されず、多いほど、すなわちより多数台のリチウム同位体濃縮装置１０を連結させるほど、^{6}Ｌｉ同位体比の高いＬｉを回収することができる。また、図７においては、リチウム同位体濃縮装置１０を一方向に連結した構造で、すべての隣り合う電解質膜２，２を対面させて配置しているが、例えば、１、２箇所で９０°屈曲させて連結して、隣り合う電解質膜２，２を互いに垂直に配置してもよい。

実施例

[0039] 以上、本発明に係るリチウム同位体濃縮装置およびリチウム同位体濃縮方法について、本発明を実施するための形態について説明したが、以下に、本発明の効果を確認した実施例について説明する。なお、本発明はこの実施例および前記形態に限定されるものではなく、これらの記載に基づいて種々変更、改変等したものも本発明の趣旨に含まれることはいうまでもない。

[0040] 図１に示す、本発明の実施形態に係るリチウム同位体濃縮装置について、電圧印加条件を変化させて、リチウムの同位体比の変化量を測定した。

[0041] （リチウム同位体濃縮装置の作製）

リチウム同位体濃縮装置は、電解質膜として、５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．５ｍｍの板状の$Ｌａ_{0.57}Ｌｉ_{0.29}ＴｉＯ_{3}$（リチウムイオン伝導性セラミックスＬＬＴＯ、東邦チタニウム（株）製）を使用した。この電解質膜の両面のそれぞれの中央部の１９．５ｍｍ×２０．５ｍｍの領域に、第１電極および第２電極として、厚さ１０μｍ、幅０．５ｍｍ、間隔０．５ｍｍの櫛形の電極を形成し、さらにこの電極に接続する、電源に接続するためのリード線を

形成した。第１電極、第２電極、およびリード線は、Ｐｔペーストを電解質膜の表面にスクリーン印刷し、大気中において９００℃で１ｈ焼成して形成した。電極等を形成した電解質膜を、アクリル板製の処理槽内に装着して供給槽と回収槽に仕切り、処理槽を温度調整機能を有する恒温槽に収容してリチウム同位体濃縮装置とした。

[0042] リチウム同位体濃縮装置の供給槽にＬｉ含有水溶液として、^{7}Ｌｉ：９２．２３ｍｏｌ％，^{6}Ｌｉ：７．７７ｍｏｌ％でＬｉを含有する１ｍｏｌ／ｌの水酸化リチウム水溶液を、回収槽に^{6}Ｌｉ回収用水溶液として純水を、１５０ｍｌずつ、第１電極および第２電極が完全に浸るように投入した。そして、処理槽内の水酸化リチウム水溶液および純水の液温を２０℃に調整した。

[0043] 第１電極と第２電極に電源装置を接続し、所定の液温に調整して１２時間以上経過した後、第１電極を正極として、２．０Ｖを３６００秒間印加した。電圧を印加している間、電源装置に直列に接続した電流計で電流値を計測し、また、供給槽および回収槽の水溶液をそれぞれ撹拌した。電圧印加後、回収槽の水溶液を回収し、水溶液における^{7}Ｌｉ，^{6}Ｌｉの量を誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）装置（Ｅｌａｎ　ｄｒｃ－ｅ、（株）パーキンエルマー製）で測定した。供給槽および回収槽を新たに入れ替え、液温を変えて、それぞれ同様に２．０Ｖを３６００秒間印加した。液温は、２０～５０℃に５℃刻みで、また、０℃に調整した。さらに、液温２０℃で、電圧を１．０～２．０Ｖに０．２５Ｖ刻みで、また、０．５Ｖで、それぞれ同様に３６００秒間印加した。それぞれの電圧印加後、同様に、回収槽から回収した水溶液における^{7}Ｌｉ，^{6}Ｌｉの量を測定し、^{7}Ｌｉ，^{6}Ｌｉの量から^{6}Ｌｉ同位体分離係数を算出した。^{6}Ｌｉ同位体分離係数は、（電圧印加後の回収槽の水溶液の（^{6}Ｌｉ／^{7}Ｌｉ）モル比）／（電圧印加前の供給槽の水酸化リチウム水溶液の（^{6}Ｌｉ／^{7}Ｌｉ）モル比）とする。印加時間３６００秒間の^{6}Ｌｉ$^{+}$移動量（白丸：○）および^{6}Ｌｉ同位体分離係数（黒丸：●）の、温度依存性のグラフを図８に、印加電圧依存性のグラフを図９に、それぞれ示す。

[0044] 図８に示すように、温度が低いほど^{6}Ｌｉ同位体分離係数が高く、その一方

、$^{6}Li^{+}$の移動量が減少したが、０℃でも２５℃の約１／２に留まり、十分な量の回収が可能であるといえる。また、図９に示すように、印加電圧が低いほど^{6}Ｌｉ同位体分離係数が高いが、$^{6}Li^{+}$の移動量が減少し、０．５Ｖで極めて少なかった。２０℃、１．２５Ｖで、^{6}Ｌｉ同位体分離係数が０℃、２．０Ｖに相当するが、$^{6}Li^{+}$の移動量が約１／２であり、冷却による^{6}Ｌｉ同位体濃縮と比較して効率が低かった。これらのことから、冷却と電圧制御を組み合わせることにより、^{6}Ｌｉ同位体分離係数を高めつつ効率を向上させることができるといえる。

符号の説明

[0045] １０　リチウム同位体濃縮装置

２０　多段式リチウム同位体濃縮装置

１，１Ａ　処理槽

１１　供給槽（第１槽）

１２　回収槽（第２槽）

２　電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）

３１　第１電極（電極）

３２　第２電極（電極）

５　電源装置

５０　電源装置

６，６Ａ　冷却装置

ＡＳｉ　Ｌｉ含有水溶液

ＡＳｏ　^{6}Ｌｉ回収用水溶液

請求の範囲

[請求項1] 第１槽と第２槽とに仕切られた処理槽を備え、前記第１槽に収容した、^{6}Ｌｉと^{7}Ｌｉとをリチウムイオンの状態で含有する水溶液から、前記水溶液よりも^{6}Ｌｉの同位体比の高いリチウムイオンを含有する水溶液を前記第２槽で回収するリチウム同位体濃縮装置であって、

前記処理槽を仕切るリチウムイオン伝導性電解質膜と、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極と、前記電極間に電圧を印加する電源装置と、前記リチウムイオン伝導性電解質膜を冷却する冷却装置と、を備えることを特徴とするリチウム同位体濃縮装置。

[請求項2] 前記電源装置は、電圧を間欠的に印加する請求項１に記載のリチウム同位体濃縮装置。

[請求項3] 前記電源装置は、交互に正負の電圧を印加する請求項１に記載のリチウム同位体濃縮装置。

[請求項4] 前記冷却装置は、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の温度を２０℃以下にすることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか一項に記載のリチウム同位体濃縮装置。

[請求項5] 前記冷却装置は、前記第１槽および前記第２槽の少なくとも一方に収容した水溶液を冷却することを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか一項に記載のリチウム同位体濃縮装置。

[請求項6] 請求項１ないし請求項５のいずれか一項に記載のリチウム同位体濃縮装置の２台以上を、前記処理槽が一体化されるように連結して備える多段式リチウム同位体濃縮装置であって、

前記リチウム同位体濃縮装置のそれぞれの前記リチウムイオン伝導性電解質膜は、一体化された前記処理槽を３槽以上に仕切るように、互いに離間して配置され、

隣り合う２台の前記リチウム同位体濃縮装置の一方の前記第２槽が他方の前記第１槽を兼ね、

前記冷却装置は、仕切られた前記処理槽の少なくとも１槽に収容した水溶液を冷却することを特徴とすることを特徴とする多段式リチウム同位体濃縮装置。

[請求項7] リチウムイオン伝導性電解質膜で第１槽と第２槽とに仕切られた処理槽において、前記第１槽に収容した、^{6}Ｌｉと^{7}Ｌｉとをリチウムイオンの状態で含有する水溶液から、前記水溶液よりも^{6}Ｌｉの同位体比の高いリチウムイオンを含有する水溶液を前記第２槽で回収するリチウム同位体濃縮方法であって、

前記リチウムイオン伝導性電解質膜を２０℃以下に冷却しながら、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極同士の間に、前記第１槽側を正として電圧を印加することを特徴とするリチウム同位体濃縮方法。

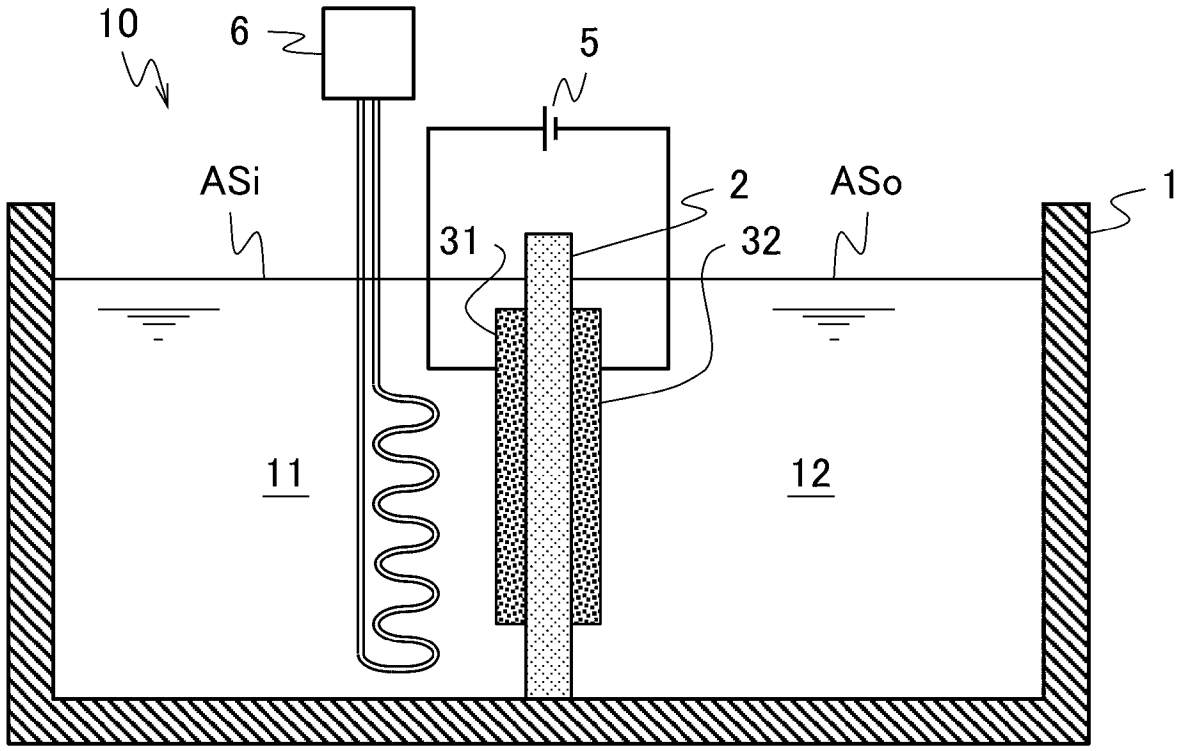
[請求項8] 前記第１槽および前記第２槽に収容した水溶液は、それぞれ凝固点が０℃未満であり、

前記リチウムイオン伝導性電解質膜を、前記凝固点超０℃未満に冷却しながら、前記電圧を印加することを特徴とする請求項７に記載のリチウム同位体濃縮方法。

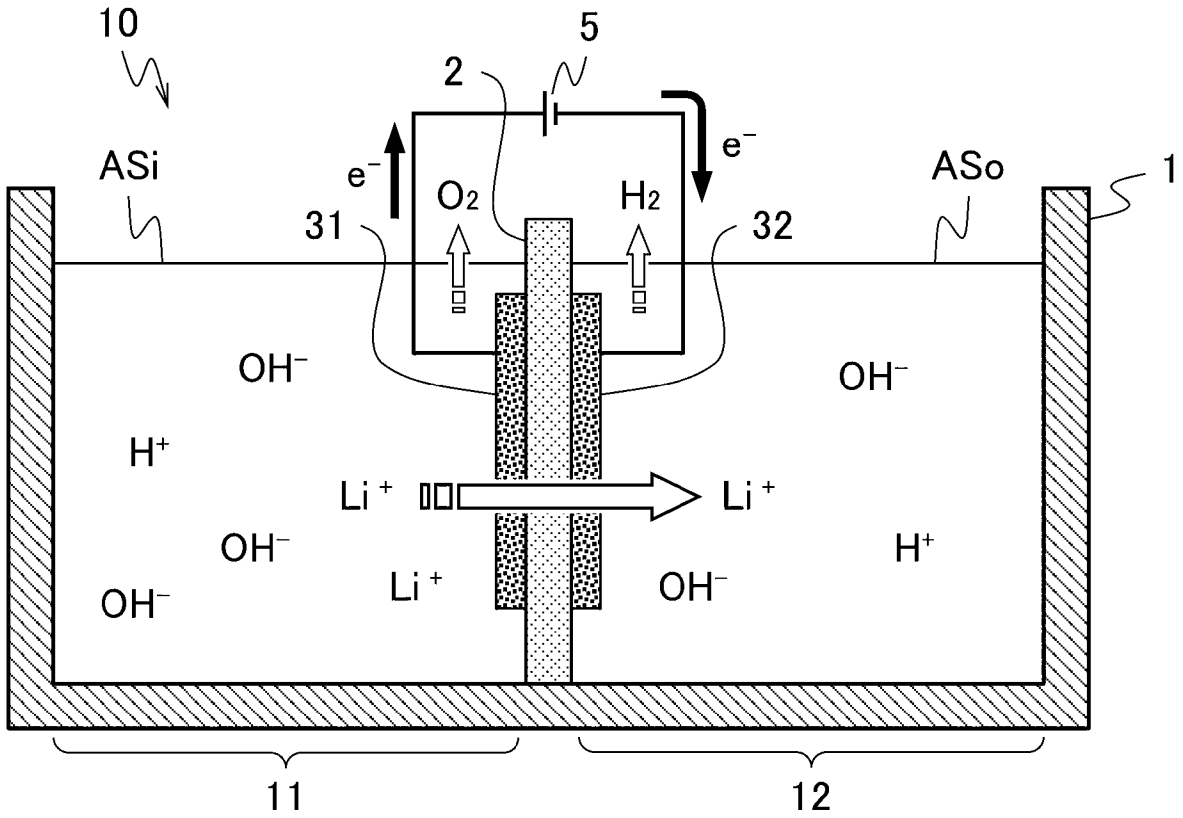
[請求項9] リチウムイオン伝導性電解質膜で第１槽と第２槽とに仕切られた処理槽において、前記第１槽に収容した、^{6}Ｌｉと^{7}Ｌｉとをリチウムイオンの状態で含有する水溶液から、前記水溶液よりも^{6}Ｌｉの同位体比の高いリチウムイオンを含有する水溶液を前記第２槽で回収するリチウム同位体濃縮方法であって、

前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面のそれぞれに接触させて設けられた多孔質構造の電極同士の間に、前記第１槽側を正として１．５Ｖ以下の電圧を印加することを特徴とするリチウム同位体濃縮方法。

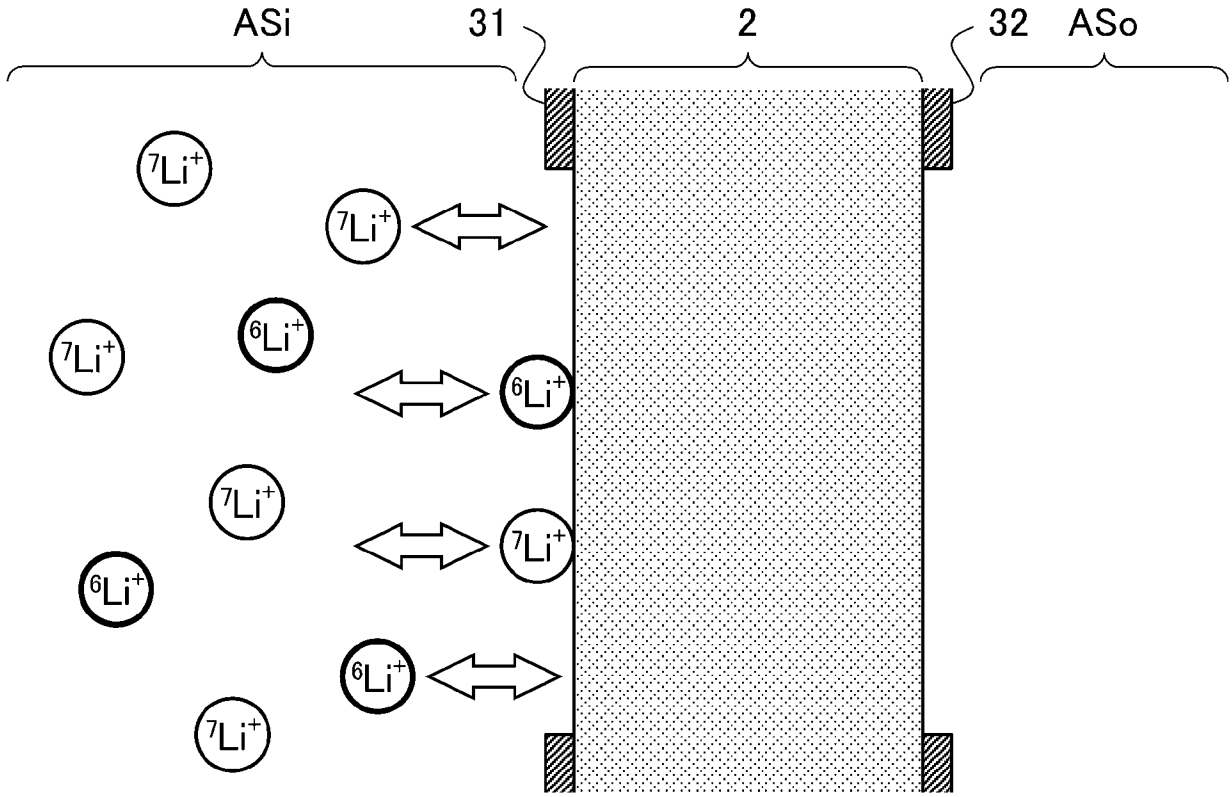
[図1]


10
6
5
ASi
2
ASo
1
31
32
11
12

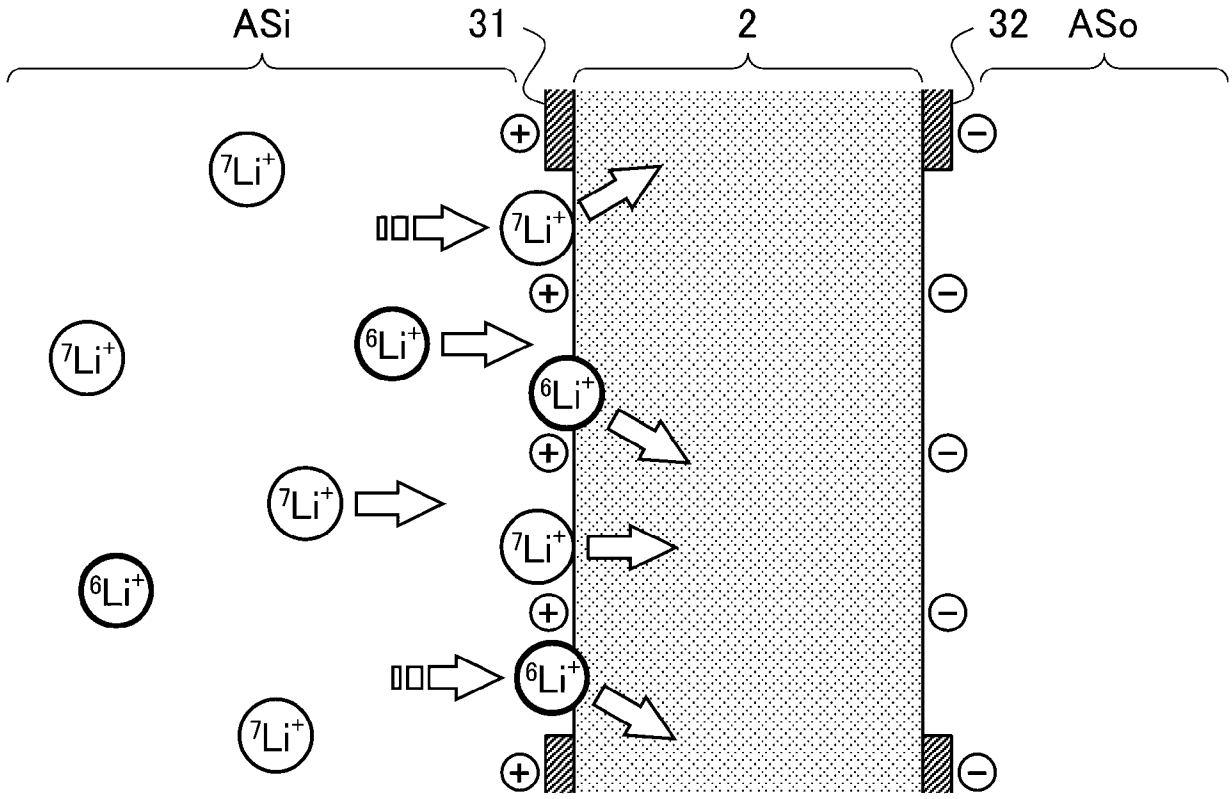
[図2]


10
5
2
ASi
e⁻
e⁻
ASo
1
O₂
H₂
31
32
OH⁻
OH⁻
H⁺
Li⁺
Li⁺
OH⁻
H⁺
Li⁺
OH⁻
OH⁻
11
12

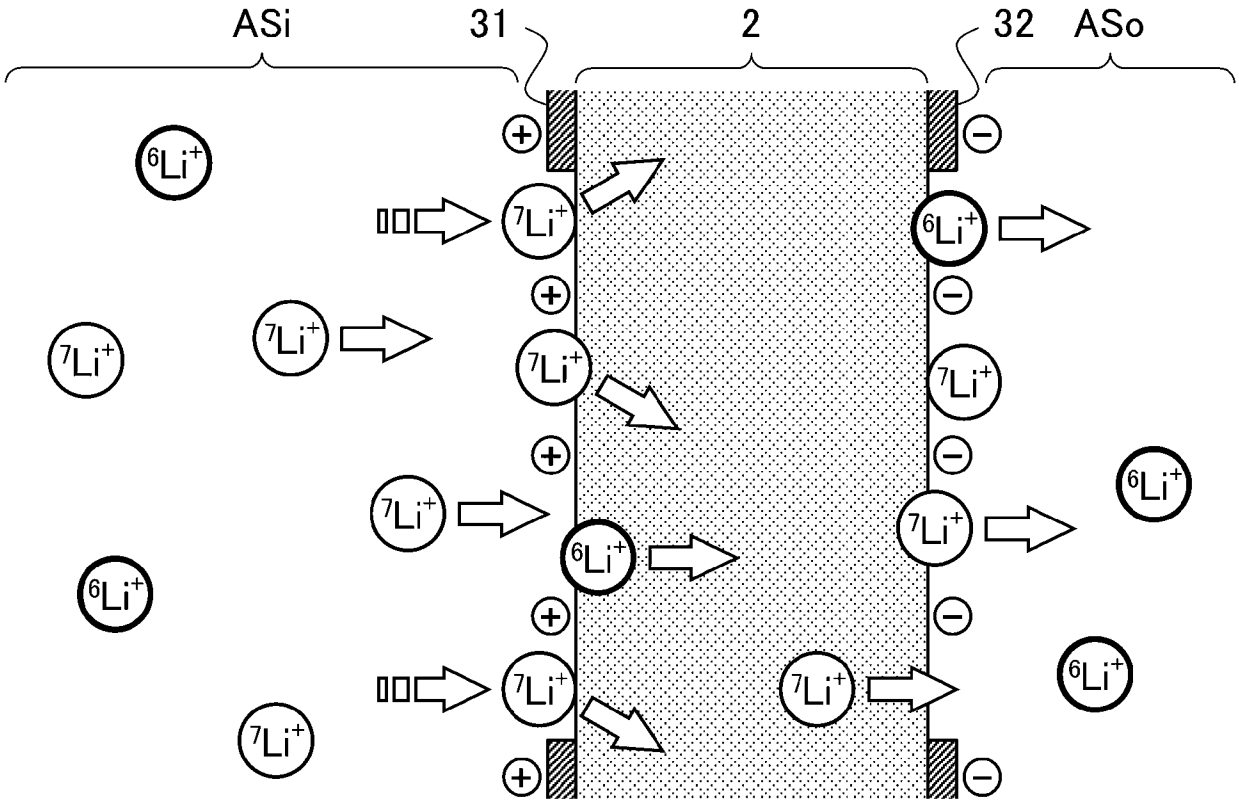
[図3A]


ASi
31
2
32
ASo
7Li+
7Li+
7Li+
6Li+
6Li+
7Li+
7Li+
6Li+
6Li+
7Li+

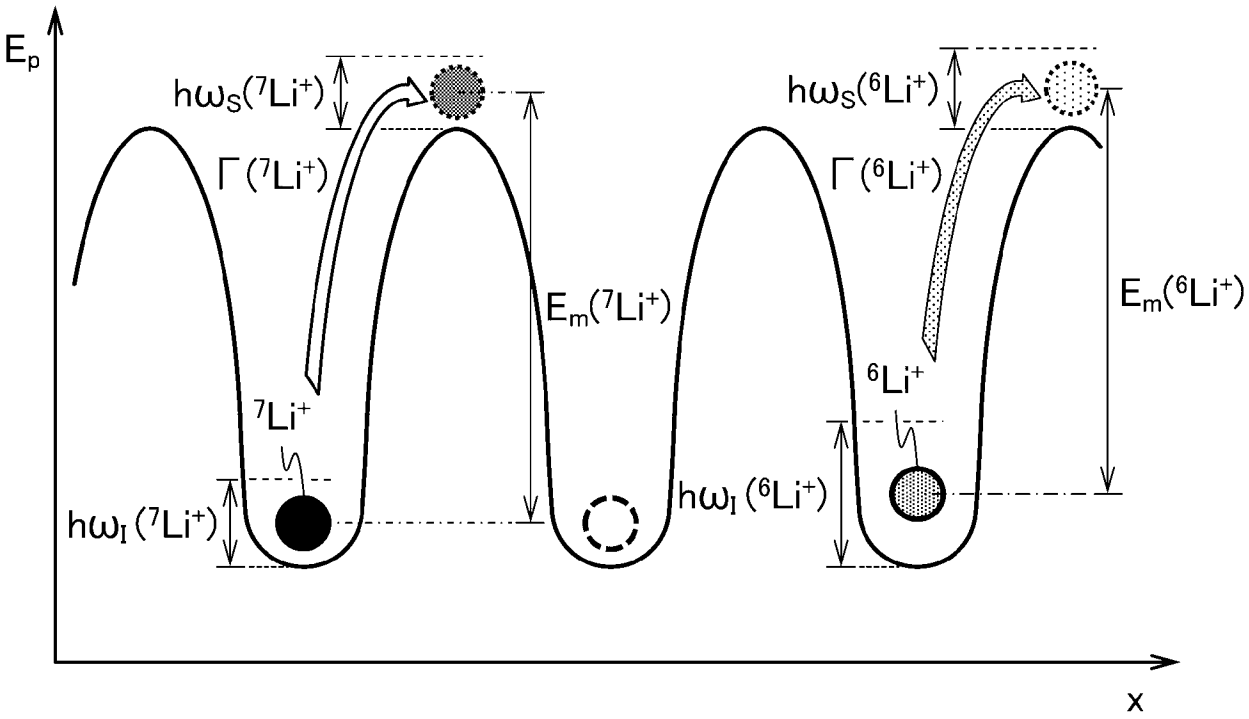
[図3B]


ASi
31
2
32
ASo
7Li+
7Li+
7Li+
6Li+
6Li+
7Li+
7Li+
6Li+
6Li+
7Li+

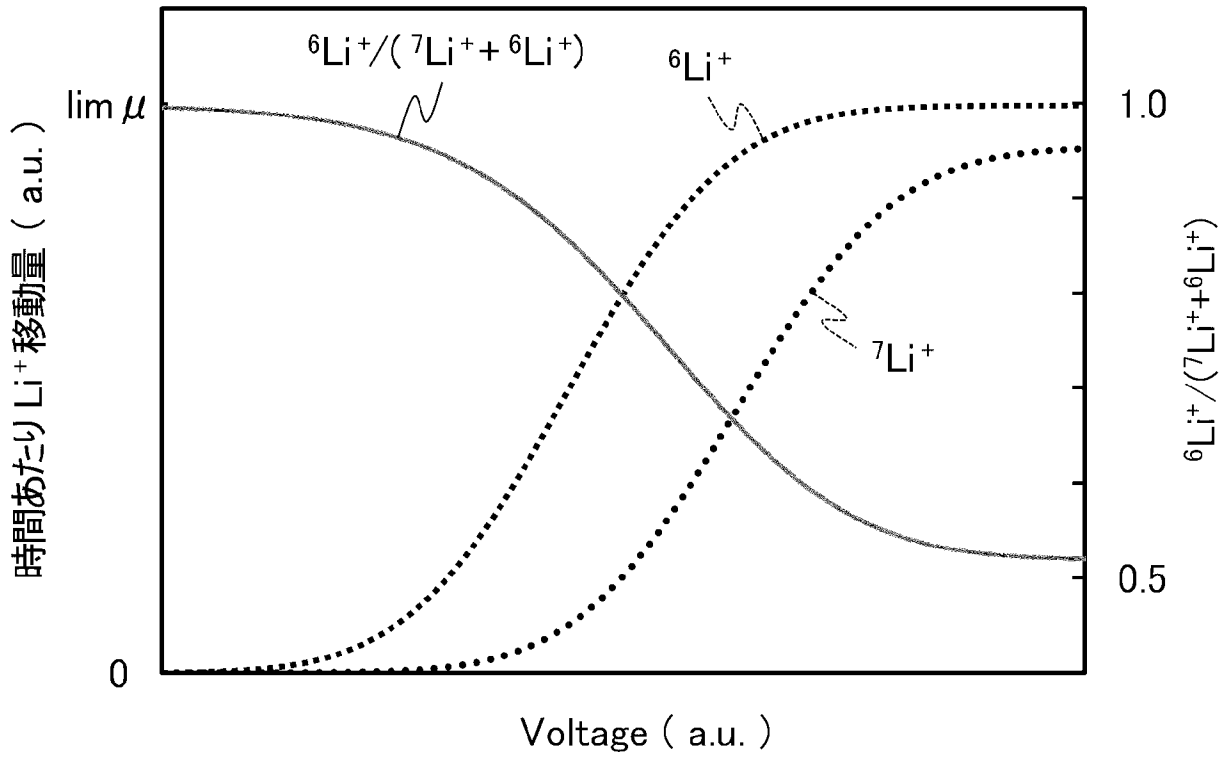
[図3C]


ASi
31
2
32
ASo
$^6Li^+$
$^7Li^+$

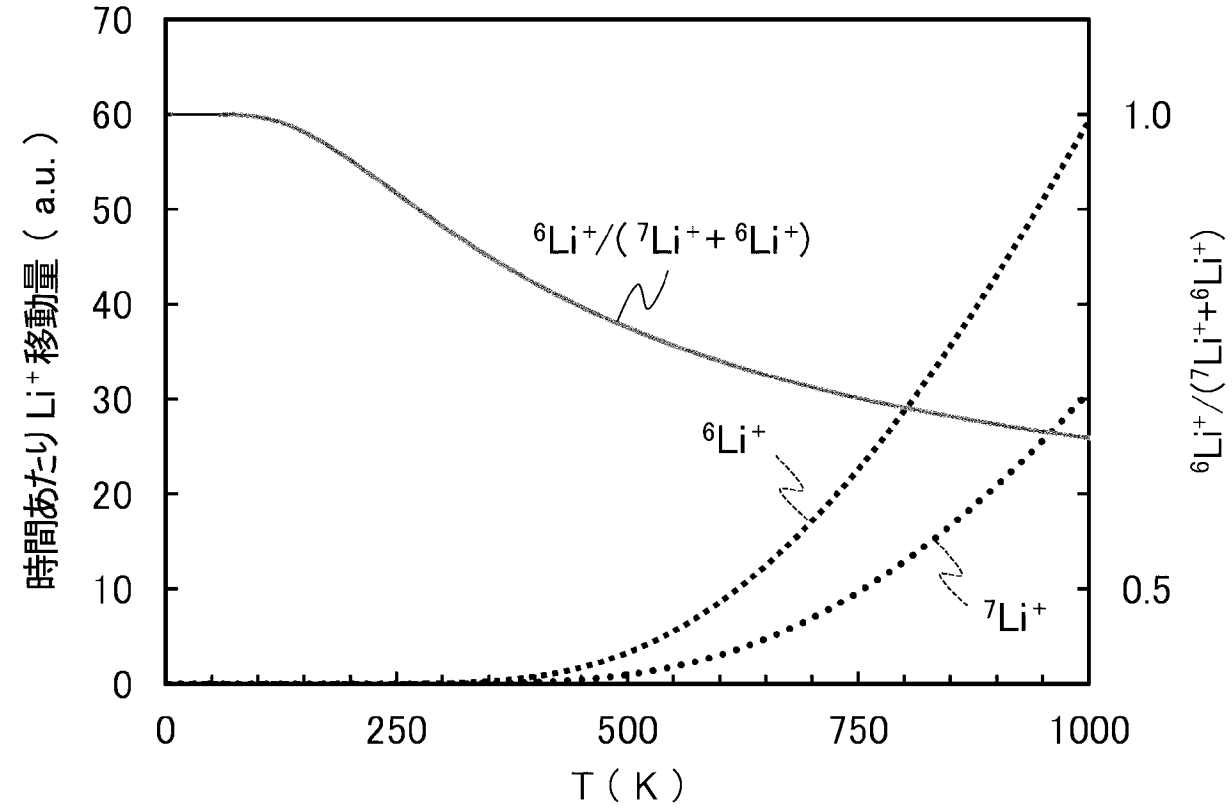
[図4]


E_p
$h\omega_S(^7Li^+)$
$\Gamma(^7Li^+)$
$E_m(^7Li^+)$
$^7Li^+$
$h\omega_I(^7Li^+)$
$h\omega_S(^6Li^+)$
$\Gamma(^6Li^+)$
$E_m(^6Li^+)$
$^6Li^+$
$h\omega_I(^6Li^+)$
x

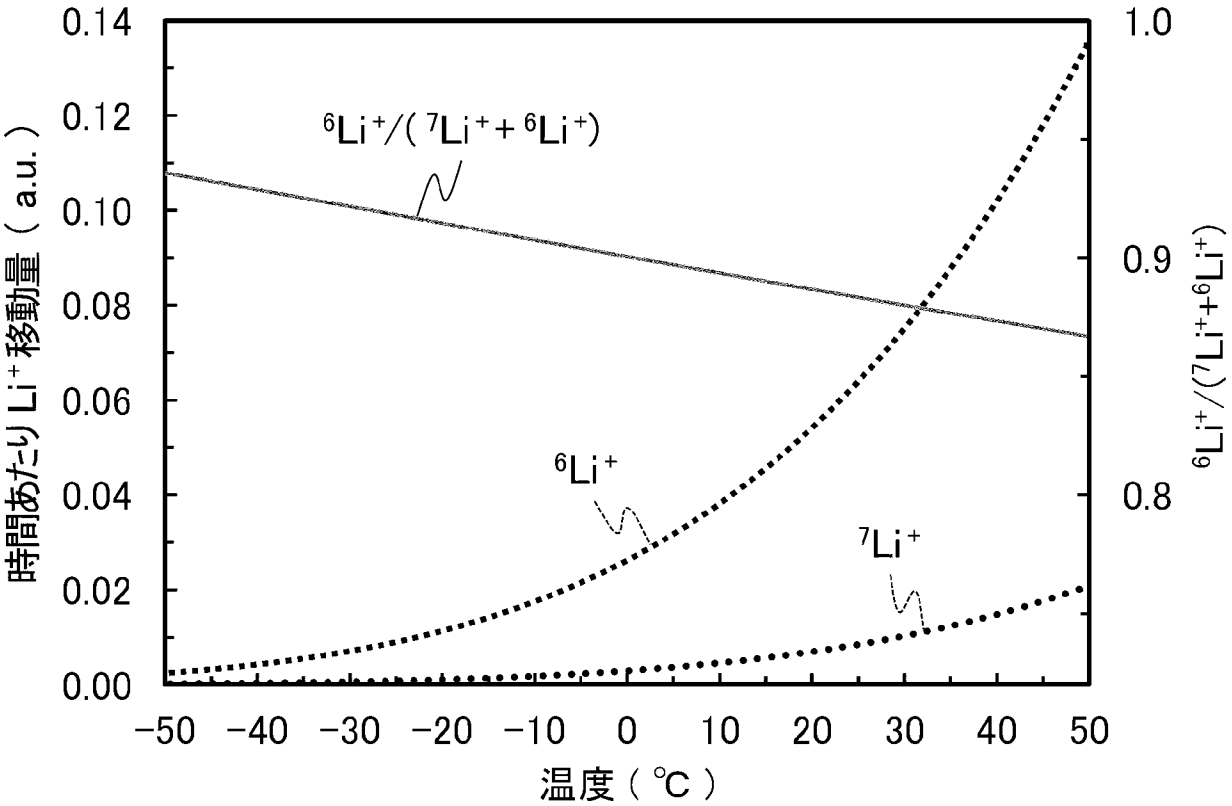
[図5]


$^{6}Li^{+}/(^{7}Li^{+}+^{6}Li^{+})$
$^{6}Li^{+}$
$^{7}Li^{+}$
lim μ
0
1.0
0.5
時間あたり Li^{+} 移動量（a.u.）
$^{6}Li^{+}/(^{7}Li^{+}+^{6}Li^{+})$
Voltage（a.u.）

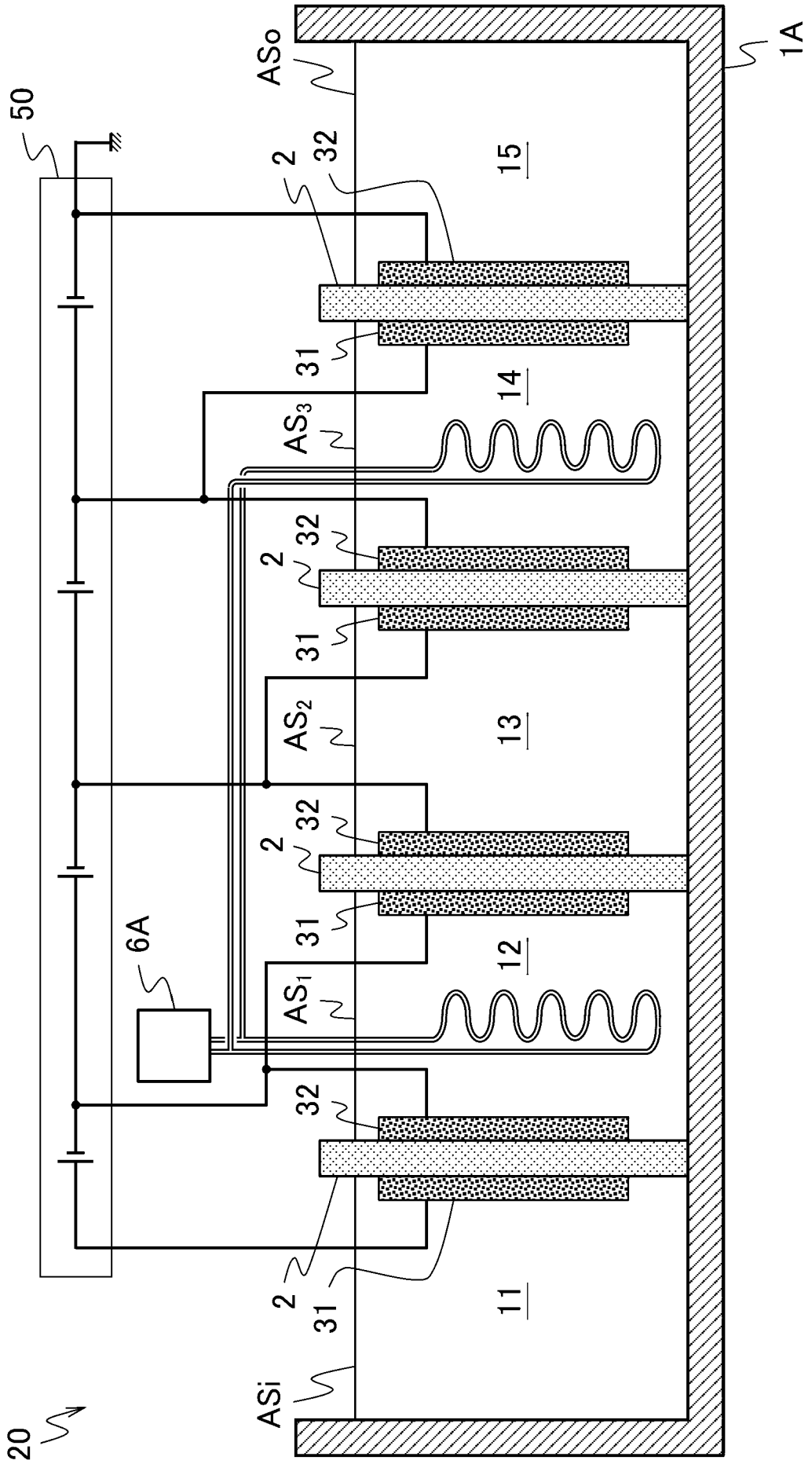
[図6A]


70
60
50
40
30
20
10
0
時間あたりLi+移動量（a.u.）
1.0
0.5
6Li+/(7Li+ + 6Li+)
6Li+
7Li+
6Li+/(7Li+ + 6Li+)
0
250
500
750
1000
T（K）

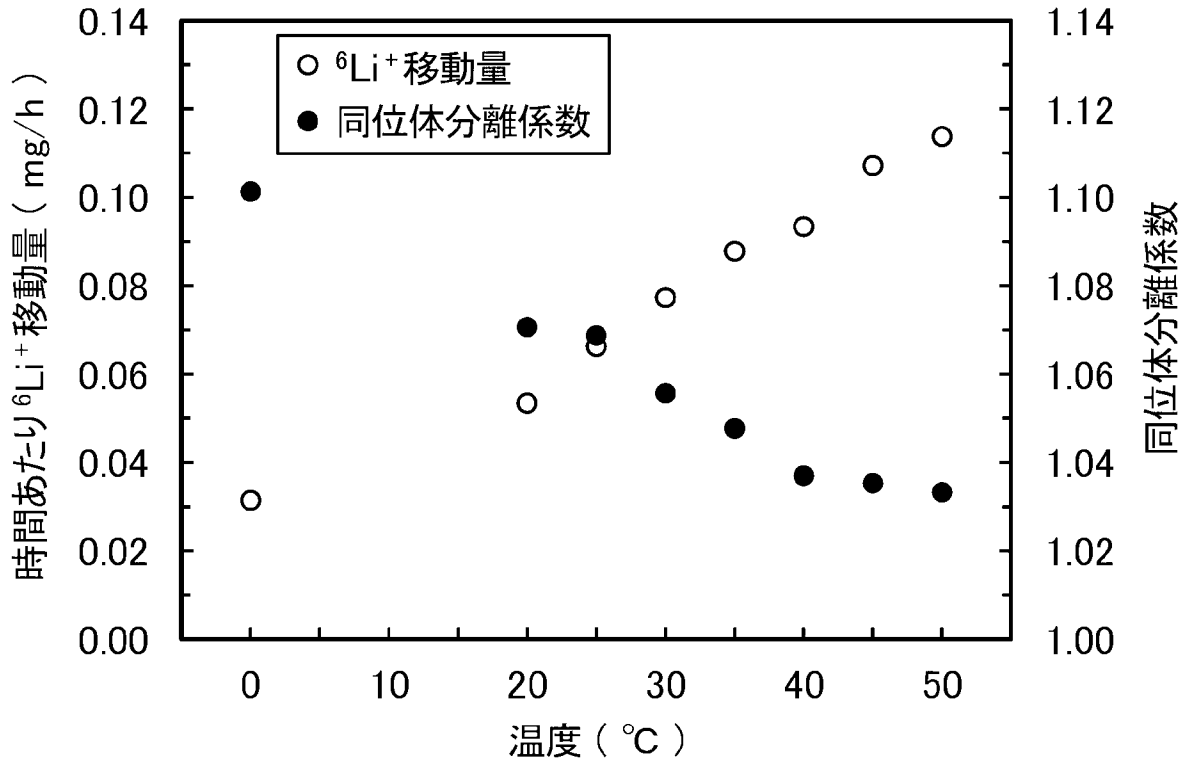
[図6B]


0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
時間あたりLi+移動量（a.u.）
1.0
0.9
0.8
6Li+/(7Li+ + 6Li+)
6Li+
7Li+
6Li+/(7Li+ + 6Li+)
−50
−40
−30
−20
−10
0
10
20
30
40
50
温度（℃）

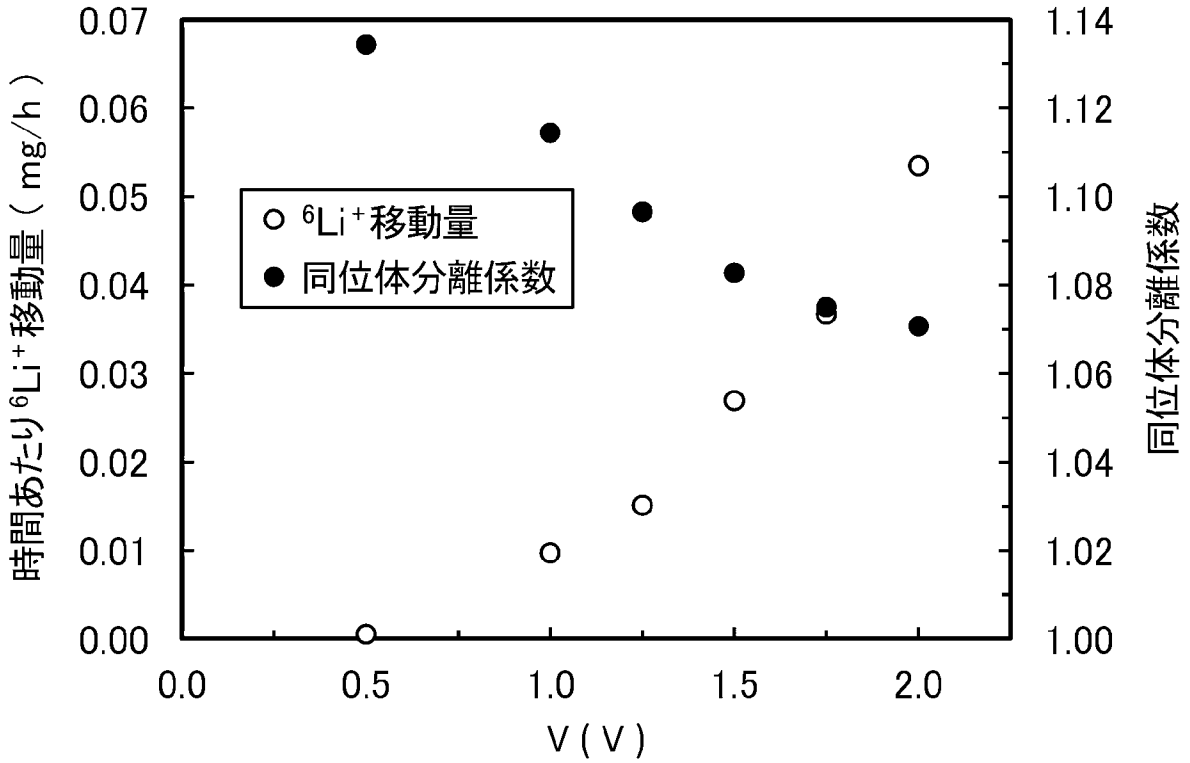
[図7]


50
ASo
1A
2
32
15
31
14
AS3
32
2
31
AS2
13
32
2
31
6A
12
AS1
32
2
31
11
ASi
20

[図8]


0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
1.14
1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
1.00
0
10
20
30
40
50
温度（℃）
時間あたり$^{6}Li^{+}$移動量（mg/h）
同位体分離係数
$^{6}Li^{+}$移動量
同位体分離係数

[図9]


0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
1.14
1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
1.00
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
V（V）
時間あたり$^{6}Li^{+}$移動量（mg/h）
同位体分離係数
$^{6}Li^{+}$移動量
同位体分離係数

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/025527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D 59/12(2006.01)i; B01D 61/44(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; C02F 1/469(2006.01)i
FI: B01D59/12; B01D61/44 500; B01D61/46; C02F1/469
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D59/12-59/14, B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44-1/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-141808 A (HIROSAKI UNIVERSITY) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, paragraphs [0004], [0013]-[0052], fig. 1-17	1-9
Y	JP 53-024998 A (OSAKA SANSO KOGYO KK) 08 March 1978 (1978-03-08) page 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 8	1-9
Y	JP 2016-528223 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 15 September 2016 (2016-09-15) paragraph [0068]	1-9
Y	JP 2007-325983 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 December 2007 (2007-12-20) paragraph [0133]	1-9
A	JP 2019-141807 A (HIROSAKI UNIVERSITY) 29 August 2019 (2019-08-29)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 August 2021 (30.08.2021)	07 September 2021 (07.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025527

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-141808 A	29 Aug. 2019	(Family: none)	
JP 53-024998 A	08 Mar. 1978	(Family: none)	
JP 2016-528223 A	15 Sep. 2016	US 2016/0158703 A1 paragraph [0080] AR 97160 A1 CN 105579118 A DE 102013215004 A1 EP 3027298 A1 KR 10-2016-003 6616 A TW 201515690 A WO 2015/014741 A1	
JP 2007-325983 A	20 Dec. 2007	(Family: none)	
JP 2019-141807 A	29 Aug. 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/025527

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D 59/12(2006.01)i; B01D 61/44(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; C02F 1/469(2006.01)i
FI: B01D59/12; B01D61/44 500; B01D61/46; C02F1/469

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D59/12-59/14, B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44-1/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2019-141808 A (国立大学法人弘前大学) 29.08.2019 (2019-08-29) 特許請求の範囲,段落0004,段落0013-0052,図1-17	1-9
Y	JP 53-024998 A (大阪酸素工業株式会社) 08.03.1978 (1978-03-08) 3頁左上欄12行～同頁右上欄8行	1-9
Y	JP 2016-528223 A (エボニック　デグサ　ゲーエムベーハー) 15.09.2016 (2016-09-15) 段落0068	1-9
Y	JP 2007-325983 A (東レ株式会社) 20.12.2007 (2007-12-20) 段落0133	1-9
A	JP 2019-141807 A (国立大学法人弘前大学) 29.08.2019 (2019-08-29)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
30.08.2021	07.09.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
目代　博茂 4Q 9630
電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/025527

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-141808 A	29.08.2019	（ファミリーなし）	
JP 53-024998 A	08.03.1978	（ファミリーなし）	
JP 2016-528223 A	15.09.2016	US 2016/0158703 A1 段落0080 AR 97160 A1 CN 105579118 A DE 102013215004 A1 EP 3027298 A1 KR 10-2016-0036616 A TW 201515690 A WO 2015/014741 A1	
JP 2007-325983 A	20.12.2007	（ファミリーなし）	
JP 2019-141807 A	29.08.2019	（ファミリーなし）	