

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656211

研究課題名（和文） 化学法同位体濃縮の新原理

研究課題名（英文） A New Principle of Isotope Enrichment by Chemical Methods

研究代表者

石川 厚（ISHIKAWA ATSUSHI）

信州大学・理学部・准教授

研究者番号：40242713

研究成果の概要（和文）：同位体濃縮のための新しいイオン交換法をリチウムについて研究した。これは LTA ゼオライト中のリチウムのスピノーダル分解を基礎にしている。この方法ではイオン交換カラム中のリチウム 7 濃縮部分を溶離によって分離する。残っているリチウム 6 濃縮部分は別の溶離液で取り出す。溶離液を切り替えるだけで同位体濃縮物が得られ、フラクションコレクター不要である。この新しいプロセスは同位体濃縮工程に有用な素過程と考えている。

研究成果の概要（英文）：A new ion-exchange method for the isotope enrichment on lithium has been studied. This method is based on the spinodal decomposition of the lithium absorption on LTA-zeolite. The new method separates the lithium-7 enriched part of the ion-exchange column of zeolite by elution. The rest of lithium-6 enriched part acquired with another eluent. Switching the eluents, the enriched isotope products are obtained. Fraction collectors are unnecessary. This new method may be useful for the elementary process of isotope enrichment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,100,000	0	1,100,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	540,000	3,440,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体・放射線化学

1. 研究開始当初の背景

同位体濃縮製品を大量に製造するには化学法が適している。低エネルギーかつ無公害のイオン交換法は同位体の多段濃縮によりとされているが、実際に同位体濃縮物の製造をイオン交換法で行った例は極めて少ない。

この方法で同位体を濃縮するにはイオン交換カラムにつくった同位体混合物の吸着帯を数百メートルにわたって置換展開する必要がある。展開の結果、同位体濃縮物は吸

着帯の先頭のごくわずかの部分に少量が得られる。濃縮部分はフラクションコレクターによって分取され、化学分析と同位体比質量分析がなされる。

同位体混合物の吸着帯を数百メートルにわたって展開するには、まず、1メートル程度の長さのカラムに同位体混合物の吸着帯をつくり、このカラムの吸着帯を次の1メートルのカラムへ送る。最初のカラムを再生して2本目の次に連結する。これを繰り返して

数百回のカラムの交換を行い合計数百メートルの展開距離を得る。吸着帯の展開の最後には、フラクションコレクターで溶離液の分取と化学分析、および質量分析を行う。

さて、このような同位体濃縮実験は学術研究の段階である。同位体濃縮物の分取と分析に至るまで、多大なカラム作業がなされている。もし、同位体濃縮物を大量に製造するならば、分取した同位体濃縮物についてカラム作業を繰り返す必要がある。この原理のもとでは、イオン交換法による同位体濃縮物の大量製造は非現実的である。

そこで分取・分析不要の多段化しやすいイオン交換プロセスの新原理が必要と考え、研究立案した。原理立案にあたっては新しいイオン交換体の特性を利用した。

従来の同位体濃縮研究に利用されるイオン交換体は多くの場合、イオン交換樹脂や無機イオン交換体で、同位体濃縮能率の比較的高いものがあるとは言え、単なるイオン交換体である。今回利用する新しいイオン交換体は従来のイオン交換現象に加えて、イオン交換スピノーダルを示すものである。このスピノーダル分解を同位体濃縮プロセスに応用し、溶離液を切り替えるだけで異なる同位体濃縮物が得られる新プロセスを立案した。フラクションコレクター不要の製造法である。

新規イオン交換体の活用を中心にして、分取・分析不要の同位体濃縮の新プロセスを実現させる同位体濃縮の新原理について研究を行った次第である。

2. 研究の目的

立案した同位体濃縮プロセスはリチウム同位体濃縮に関するものである。立案した新しいプロセスは濃縮装置の並列運転を可能にし、原理的に大量濃縮に適している。

具体的には次の3段階でリチウム同位体濃縮物を製造する。①リチウム7濃縮帯とリチウム6濃縮帯をイオン交換カラムにつくる。②リチウム7濃縮帯のみを溶離する。③別の溶離液でリチウム6濃縮帯を回収する。

このように、溶離液を替えるだけで同位体濃縮物が得られるプロセスの実現と原理究明が研究の最終目的である。

プロセスの実現にはイオン交換スピノーダルを利用するが、スピノーダル分解を示すイオン交換体は今のところ LTA ゼオライトの1種だけでリチウムのイオン交換に関するものである。原理の一般性を視野に入れ、リチウムのみならず、他の元素の同位体にも適用できる方法も合わせて立案した。その方法はクラウンエーテル樹脂担持シリカビーズの活用である。この樹脂を利用して上記①②③のプロセスを行うことも研究目的に加えた。LTA ゼオライトをクラウンエーテル樹脂担持シリカビーズの場合と比較するため、

両交換体ともリチウム同位体を研究対象にした。

現状ではプロセス①②③のそれぞれについて基礎実験と解析法を新たに研究開発する必要がある。これらは、プロセス実現のための道標であるから、合わせて目的とした。

3. 研究の方法

プロセス①②③のそれぞれについて研究の方法を以下のように計画した。

(1) プロセス①について

イオン交換カラムにリチウム7濃縮帯とリチウム6濃縮帯の分布を解析する方法を研究した。カラム実験の同位体溶離曲線を測定し、考えつく解析方法をすべて試したが、LTA ゼオライトの溶離曲線解析は困難であった。そこで、まず、イオン交換樹脂とクラウンエーテル樹脂担持シリカビーズの場合を例に解析方法を探した。

実験から決まる溶出位置と平衡濃度および平衡に至るまでの勾配を変数とし一般的な溶離曲線の関数形を決める研究をした。この結果を拡張することでLTA ゼオライトからのリチウム同位体に関する溶離曲線を解析することにした。

(2) プロセス②について

リチウム7同位体濃縮帯がカラムの先頭にできたから、それを溶離する方法を探すことにした。LTA ゼオライトの分子ふるいとしての性質を活用する実験計画を立てた。

プロピルアンモニウム、エチルアンモニウム、メチルアンモニウム、アンモニウムなど大きな分子イオンとリチウムとのイオン交換をカラム法で実験し、LTA ゼオライトのカラム先頭のリチウム7同位体濃縮帯を溶離できる溶離液を探すことにした。

クラウンエーテル樹脂担持シリカビーズの場合では陽イオン交換樹脂との混合により、カラムのリチウム7吸着帯をクラウンエーテル樹脂に置いたまま、リチウム6吸着帯をイオン交換樹脂へ移行させる溶離実験の計画を立てた。

(3) プロセス③について

このプロセスは回収プロセスであるから、特別な研究の必要はないと判断し、プロセス③の実行時にカラムの再生を同時に行うリチウム6の回収法を実験方法の中心に選び研究した。

以上に加えて、プロセス①②を実現する機構を明らかにする基礎的化学研究も計画した。イオン交換等温線、X線回折、分子軌道計算の結果から、上記①②のプロセスに適した実験条件を定められるよう計画を追加した。①の実験条件や②の溶離実験の試薬選択の根拠を明確に説明するためでもある。

(4) イオン交換等温線の測定

アンモニウム型LTAゼオライトとリチウム

イオンとのイオン交換等温線を測定し、スピノーダル分解を確認する計画である。また、リチウム型 LTA ゼオライトとアルキルアンモニウムイオンとのイオン交換等温線の測定も計画した。リチウムイオンの部分溶離を調べる実験である。

(5) X線回折の測定

イオン交換等温線の測定結果に基づき、熱力学上、スピノーダル分解の可能性があるものについて X線回折を測定することにした。X線回折測定は分相の直接証拠であるから実験は必須である。スピノーダル分解を活用している同位体濃縮機構を説明する証拠として研究計画にいった。

(6) 分子軌道法計算の実施

リチウム7濃縮帯がカラムの先頭に来て、リチウム7がリチウム6より溶出しやすいなど、リチウム同位体効果があった。原因を明らかにできるかどうか、分子軌道法計算の試行を計画に入れた。ゼオライトについての大規模分子軌道計算について考案した計算法を確認し、スピノーダル分解と同位体濃縮研究への可能性を調べた。

(7) 文献調査の実施

スピノーダル分解は材料の微細構造形成の上で重要である。材料科学の諸分野でどのような研究がなされたか文献調査を計画した。合金、磁性材料、ガラス、セラミックス、ポリマーブレンドについて論文を徹底調査する。スピノーダル分解をイオン交換へ応用する新規性を確認する。

4. 研究成果

(1) イオン交換等温線の測定

アンモニウム型 LTA ゼオライトとリチウムイオンとのイオン交換等温線を測定した。硝酸リチウムまたは水酸化リチウムを使った場合にスピノーダル分解に特有のイオン交換等温線が得られた。スピノーダル線とバイノーダル線を熱力学的に決定した。

リチウム型 LTA ゼオライトとアルキルアンモニウムイオンとのイオン交換等温線も測定した。エチルアンモニウムと交換すると LTA ゼオライト中のリチウムイオンの一部分が溶離し、リチウムイオンは LTA ゼオライトに残存した。メチルアンモニウムの場合も似た傾向があった。

(2) X線回折の測定

等温線の測定をしたゼオライトについて X線回折の測定を行ったところ、スピノーダル分解で生じたゼオライトの2相の回折線を確認した。回折強度の変化も観測され、リチウムイオンのモル分率の変化に応じてゼオライトの2相の混合比が変化することを確認した。

(3) 溶離曲線の解析方法

イオン交換樹脂からのリチウムイオンの

溶離曲線を測定した。リチウムイオンの吸着量を変化させ、様々な形の溶離曲線を得た。測定した溶出位置と平衡濃度および平衡に至るまでの勾配を変数とし、実験したすべての溶離曲線について現象論的関数を決めることができた。

(4) プロセス①の実現

スピノーダル分解を生じた LTA ゼオライトのイオン交換カラムについてリチウム吸着帯の同位体分布を開発した解析方法で調べた。その結果、溶離曲線は隣接する3種類のリチウム吸着帯であった。それぞれ Li-A、Li-B、Li-C と名付け、これらの曲線の重ね合わせで溶離曲線を説明できた。Li-A と Li-B、および Li-C の中間部までリチウム7が濃縮し、Li-Cの後端にリチウム6が濃縮した。Li-A と Li-B はスピノーダル線の外側の単相で Li-C の後半部はスピノーダル線内側の分相状態であった。リチウム7濃縮帯とリチウム6濃縮帯をつくることができた。スピノーダル内側の Li-C 吸着帯が同位体置換帯となって Li-A と Li-B のリチウム7濃縮帯ができた と解釈した。

(5) プロセス②の実現

溶離実験を繰り返すことで、プロセス②のプロセスに適した溶離剤としてエチルアンモニウムおよびメチルアンモニウムを選定した。これらを使ってリチウム7同位体濃縮帯のみが溶離することを確認できた。エチルアンモニウムとメチルアンモニウムの混合比を変えることで、リチウム7同位体濃縮液の同位体濃縮度およびリチウム濃度の制御が可能であった。

(6) プロセス③の実現

LTA ゼオライトの場合、溶離剤としてメチルアンモニウムまたはアンモニウムを使ったところリチウム6濃縮帯の回収ができた。

クラウンエーテル樹脂担持シリカビーズと陽イオン交換樹脂との混合の場合には、塩酸での溶離のあと、溶離液を水に変えるとリチウム6濃縮液が溶出した。塩酸での溶離をリチウムの溶出寸前で止め、カラムの上下を反転させたあとで、溶離液を水に変えるとリチウム7濃縮液が得られた。

(7) 分子軌道法計算の実施

LTA ゼオライトのスーパーケージについて非経験的分子軌道計算が考案した方法で可能となった。計算の結果、スーパーケージの酸素6員環にリチウムイオンが入るとスーパーケージにゆがみが生じた。アルミニウム・酸素・ケイ素の結合角が変化した。ゆがみはリチウムイオンの占有形式によって変化した。ゆがみは LTA ゼオライトのスピノーダル分解を起こす原因となり、リチウム同位体効果もあるようだが、結論に至っていない。分子軌道法の研究も進める方針となった。

(8) 文献調査の実施

スピノーダル分解が見出された合金、磁性材料、ガラス、セラミックス、ポリマーブレンドについて研究論文を過去60年あまりに渡って調査し重要論文を選び出した。スピノーダル分解がつくる微細構造の発達によって強度の高い合金、磁性の強い材料、多孔質ガラス、高強度セラミックス、高強度合成樹脂が製造でき、その発達した微細構造が優れた性質が発現することが分かった。化学的性質に関するものは近年研究がなされた。接着性と耐熱性を合わせ持つ極めて薄い高分子フィルムが研究され、スピノーダル分解によって製造され実用に至っている。イオン交換や同位体濃縮の分野にスピノーダル分解の研究がないことが明確になった。

(9) 研究成果の状況

これらの研究の状況は同位体科学会にて発表を続けた。本研究結果の新規性が理解された。新しい同位体分離原理であるから、2013年秋の第61回質量分析総合討論会に招待され発表予定に至った。現在、実験結果と解析方法を詳細に記述し論文をほぼ書き終えた。投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

① 石川厚, 平井和彦, 千賀達也, 大木寛, 成田進, 吉野和夫, 同位体の濃縮と分離に関する新しい方法, 第61回質量分析総合討論会, 2013.9.10, つくば.

② 石川厚, 佐々木美絵, 千賀達也, 大木寛, 吉野和夫, リチウム吸着帯の溶離展開, 第11回同位体科学会研究発表会, 2013.3.14, 東京.

③ 石川厚, 平井和彦, 大木寛, 吉野和夫, リチウム同位体の溶離, 第10回同位体科学会研究発表会, 2012.3.8, 東京.

④ 石川厚, 平井和彦, 水野直人, 塩沢能好人, 大木寛, 吉野和夫, イオン交換法による同位体濃縮の新しい方法, 第9回同位体科学会研究発表会, 2011.3.16, 東京, 東日本大震災による計画停電等により研究発表会中止, 要旨のみ発表.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 厚 (ISHIKAWA ATSUSHI)

信州大学・理学部・准教授

研究者番号: 40242713

(2) 研究分担者

大木 寛 (OHKI HIROSHI)

信州大学・理学部・教授

研究者番号: 60241783

吉野 和夫 (YOSHINO KAZUO)

信州大学・理学部・教授

研究者番号: 70143964

成田 進 (NARITA SUSUMU)

信州大学・繊維学部・教授

研究者番号: 10208085