

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5765850号
(P5765850)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015.8.19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015.6.26)

(51) Int.Cl.		F I			
B O 1 D 61/44	(2006.01)	B O 1 D	61/44	5 1 0	
C 2 5 B 1/14	(2006.01)	C 2 5 B	1/14		
B O 1 D 69/00	(2006.01)	B O 1 D	69/00	5 0 0	
B O 1 D 59/40	(2006.01)	B O 1 D	59/40		

請求項の数 22 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-169342 (P2011-169342)	(73) 特許権者	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地 1
(22) 出願日	平成23年8月2日(2011.8.2)	(74) 代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫
(65) 公開番号	特開2012-55881 (P2012-55881A)	(72) 発明者	星野 毅 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
(43) 公開日	平成24年3月22日(2012.3.22)	(72) 発明者	及川 史哲 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
審査請求日	平成26年5月21日(2014.5.21)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-181067 (P2010-181067)		
(32) 優先日	平成22年8月12日(2010.8.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムの回収方法およびリチウムの回収装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収方法であって、アノード電極とカソード電極との間にリチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有するリチウムイオン選択的透過膜を配置することで電気透析槽を分画して前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成し、前記リチウム溶液セルに前記溶液を供給し、電気透析法によって前記リチウムイオン選択的透過膜を透過して前記リチウムイオン分離回収セルに透析されるリチウムイオンを回収することを特徴とするリチウムの回収方法。

【請求項2】

リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収方法であって、アノード電極とカソード電極との間にリチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有する複数のリチウムイオン選択的透過膜を配置することで電気透析槽を分画するとともに、隣り合う前記リチウムイオン選択的透過膜相互の間を陰イオン透過膜の配置で分画して、前記リチウムイオン選択的透過膜を挟んで前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成し、前記リチウム溶液セルに前記溶液を供給し、電気透析法によって前記リチウムイオン選択的透過膜を透過して前記リチウムイオン分離回収セルに透析されるリチウムイオンを回収することを特徴とするリチウムの回収方法。

【請求項 3】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 4】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたもののアノード電極側およびカソード電極側の一方または各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 5】

前記イオン液体を含浸させた膜と陽イオン透過膜との間にはイオン液体セルが介在されていることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムの回収方法。

10

【請求項 6】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体セルのアノード電極側およびカソード電極側の各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 7】

前記イオン液体をゲル化することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 8】

前記イオン液体が、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は $(FSO_2)_2N^-$ を有するイオン液体であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

20

【請求項 9】

前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオンを含む回収液を、逆浸透膜を使用した逆浸透法、または電気透析法により濃度調整することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 10】

前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオンを含む回収液を、電解透析して前記回収液からリチウム原料を回収することを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 11】

前記リチウムイオンを含む溶液が、海水であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

30

【請求項 12】

前記リチウムイオンを含む溶液に含まれるリチウムイオンがリチウム 6 (6Li) 同位体であり、前記溶液中から前記リチウム 6 同位体を回収することを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 13】

リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収装置であって、アノード電極とカソード電極とを有する電気透析槽と、この電気透析槽内に設けられ、前記アノード電極と前記カソード電極との間を分画して前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成する、リチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含浸させたリチウムイオン選択的透過膜と、前記リチウム溶液セルにリチウムイオンを含む溶液を供給するリチウム供給手段と、前記リチウムイオン分離回収セルからリチウムイオンを含む溶液を回収するリチウム回収手段と、を備えていることを特徴とするリチウムの回収装置。

40

【請求項 14】

リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収装置であって、アノード電極とカソード電極とを有する電気透析槽と、この電気透析槽内に設けられ、前記アノード電極と前記カソード電極との間を分画する、リチウムイオン

50

選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有する複数のリチウムイオン選択的透過膜と、隣り合う前記リチウムイオン選択的透過膜相互の間に設けられ、前記リチウムイオン選択的透過膜を挟んで前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成する陰イオン透過膜と、前記リチウム溶液セルにリチウムイオンを含む溶液を供給するリチウム供給手段と、前記リチウムイオン分離回収セルからリチウムイオンを含む溶液を回収するリチウム回収手段と、を備えていることを特徴とするリチウムの回収装置。

【請求項 15】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたものであることを特徴とする請求項 13 または 14 に記載のリチウムの回収装置。

10

【請求項 16】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたもののアノード電極側およびカソード電極側の一方または各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることを特徴とする請求項 13 または 14 に記載のリチウムの回収装置。

【請求項 17】

前記イオン液体を含浸させた膜と陽イオン透過膜との間にはイオン液体セルが介在されていることを特徴とする請求項 16 に記載のリチウムの回収装置。

【請求項 18】

前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体セルのアノード電極側およびカソード電極側の各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることを特徴とする請求項 13 または 14 に記載のリチウムの回収装置。

20

【請求項 19】

前記イオン液体が、ゲル化されていることを特徴とする請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載のリチウムの回収装置。

【請求項 20】

前記イオン液体が、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は $(FSO_2)_2N^-$ を有するイオン液体であることを特徴とする請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載のリチウムの回収方法。

【請求項 21】

請求項 13 から 20 のいずれか一項に記載のリチウム回収装置において、前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオンを含む回収液を、逆浸透膜を使用した逆浸透法または電気透析法により濃度調整する濃度調整手段を備えていることを特徴とするリチウムの回収装置。

30

【請求項 22】

請求項 13 から 20 のいずれか一項に記載のリチウム回収装置において、前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオン回収液を、電気透析してリチウム原料を回収する回収手段を備えていることを特徴とするリチウムの回収装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、リチウムの回収方法およびリチウムの回収装置に関する。

【背景技術】

【0002】

温暖化緩和に向けた低炭素化社会には、電気自動車、家庭用蓄電池等の大型リチウムイオン電池が必須であり、その電池製造には、ノートパソコン等の小型リチウムイオン電池の1000倍のリチウム原料が必要である。また、核融合エネルギーの燃料の製造には、リチウムの同位体である6リチウム(6Li)が大量に必要である。我が国にはレアメタルであるリチウムの鉱物資源がなく輸入に頼っているのが現状であり、資源の確保が望まれている。6リチウム(6Li)はより希少であり海外からの輸入も困難であるため、資

50

源の確保の要望はより強い。

【0003】

一方、海中には微量なリチウムが含まれており、リチウムを含む海水などの低濃度の溶液からリチウムを効率よく回収する技術の確立が求められている。特許文献1では、
- ジケトン、中性有機リン化合物および環状構造を有するビニルモノマーを原料として製造した吸着剤を用いてリチウムを回収する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-161794号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の吸着剤は、吸着速度および吸着容量が大きい。しかしながら、吸着剤を用いたリチウムの回収方法には、吸着剤の寿命の限界、リチウム吸脱着プロセスが複雑、リチウム以外の元素も吸着する等、工業化のために改善すべき課題が依然として残されている。

【0006】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術よりも工業化が容易であって、リチウムを含む海水などの低濃度の溶液からリチウムを選択的に効率よく回収できるリチウムの回収方法およびリチウムの回収装置を提供することを課題としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するために、本発明のリチウムの回収方法は、リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収方法であって、アノード電極とカソード電極との間にリチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有するリチウムイオン選択的透過膜を配置することで電気透析槽を分画して前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成し、前記リチウム溶液セルに前記溶液を供給し、電気透析法によって前記リチウムイオン選択的透過膜を透過して前記リチウムイオ

30

【0008】

また、本発明の別のリチウムの回収方法は、リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収方法であって、アノード電極とカソード電極との間にリチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたを有するイオン液体を含有する複数のリチウムイオン選択的透過膜を配置することで電気透析槽を分画するとともに、隣り合う前記リチウムイオン選択的透過膜相互の間を陰イオン透過膜の配置で分画して、前記リチウムイオン選択的透過膜を挟んで前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成し、前記リチウム溶液セルに前記溶液を供給し、電気透析法によって前記リチウムイオン選択的透過膜を透過して前記リチウムイオン分離回収セルに透析されるリチウムイオンを回収することを特徴とする。

40

【0009】

また、このリチウムの回収方法においては、前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたものであることや、そのアノード電極側およびカソード電極側の一方または各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であること、さらには、前記イオン液体を含浸させた膜と陽イオン透過膜との間にはイオン液体セルが介在されていることがその形態として好ましく考慮される。

【0010】

また、前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体セルのアノード電極側およびカ

50

ソード電極側の各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることもその形態として考慮される。イオン液体が脱離することを低減もしくは防止するため、前記のように、陽イオン透過膜を配置することが好ましい。イオン液体が脱離することを低減もしくは防止するためには、イオン液体をゲル化する手法も効果的である。

【0011】

そして、本発明のリチウムの回収方法においては、前記イオン液体が、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ または $(FSO_2)_2N^-$ を有するイオン液体であることが好ましい。

【0012】

海水等の低濃度のリチウムイオンを含む前記リチウムイオンを含む溶液から、本発明のリチウムの回収方法にてリチウムイオンを含む回収液を得た場合、回収液のリチウム濃度は低い。そこで、回収液のリチウム濃度を高くするために、逆浸透膜を用いた逆浸透法、または電気透析法により濃度調整を行うことが好ましい。

【0013】

更に、本発明のリチウムの回収方法において、前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオンを含む回収液中には塩化物イオン等のマイナスイオンを含む場合があるため、電解透析してマイナスイオンを除去し、前記回収液からリチウムを回収した後、乾燥処理により水酸化リチウム(LiOH)や炭酸リチウム(Li₂CO₃)等のリチウム原料が得られる。

【0014】

また、本発明のリチウムの回収方法は、前記リチウムイオンを含む溶液が、リチウムを含む海水などの低濃度の溶液からリチウムを回収できることが大きな特徴である。

【0015】

さらにまた、このリチウムの回収方法において、低電圧にて電気透析を行った場合は前記リチウムイオンを含む溶液に含まれるリチウムイオンが⁶Li同位体を多く含み、前記溶液中から前記⁶Li同位体を濃縮することも可能である。

【0016】

本発明のリチウムの回収装置は、以上の方法を実現可能とするものである。

【0017】

すなわち、リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収装置であって、アノード電極とカソード電極とを有する電気透析槽と、この電気透析槽内に設けられ、前記アノード電極と前記カソード電極との間を分画して前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成する、リチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有するリチウムイオン選択的透過膜と、前記リチウム溶液セルにリチウムイオンを含む溶液を供給するリチウム供給手段と、前記リチウムイオン分離回収セルからリチウムイオンを含む溶液を回収するリチウム回収手段と、を備えていることを特徴とする。

【0018】

また、本発明の別のリチウムの回収装置は、リチウムイオンを含む溶液中からリチウムイオンを選択的に分離回収するリチウムの回収装置であって、アノード電極とカソード電極とを有する電気透析槽と、この電気透析槽内に設けられ、前記アノード電極と前記カソード電極との間を分画する、リチウムイオン選択性を有し、かつカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を含有する複数のリチウムイオン選択的透過膜と、隣り合う前記リチウムイオン選択的透過膜相互の間に設けられ、前記リチウムイオン選択的透過膜を挟んで前記アノード電極側にリチウム溶液セル、前記カソード電極側にリチウムイオン分離回収セルを形成する陰イオン透過膜と、前記リチウム溶液セルにリチウムイオンを含む溶液を供給するリチウム供給手段と、前記リチウムイオン分離回収セルからリチウムイオンを含む溶液を回収するリチウム回収手段と、を備えていることを特徴とする。

【0019】

このリチウムの回収装置においては、前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体を膜に含浸させたものであることや、そのアノード電極側およびカソード電極側の一方ま

10

20

30

40

50

たは各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であること、さらには、前記イオン液体を含浸させた膜と陽イオン透過膜との間にはイオン液体セルが介在されていることがその形態として好ましく考慮される。

【0020】

また、前記リチウムイオン選択的透過膜は、イオン液体セルのアノード電極側およびカソード電極側の各々に陽イオン透過膜を配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜であることもその形態として考慮される。イオン液体が脱離することを低減もしくは防止するため、前記のように、陽イオン透過膜が配置されていることが好ましい。イオン液体が脱離することを低減もしくは防止するためには、イオン液体がゲル化されていることも効果的である。

10

【0021】

また、このリチウムの回収装置において、前記イオン液体が、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ または $(FSO_2)_2N^-$ を有するイオン液体であることが好ましい。

【0022】

さらには、前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオンを含む回収液を、逆浸透膜を使用した逆浸透膜法または電気透析法により濃度調整する濃度調整手段を備えていることや、前記リチウムイオン分離回収セルから回収したリチウムイオン回収液を、電気透析してリチウム原料を回収する回収手段を備えていることも考慮される。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、工業化が容易な電気透析法を採用して、リチウムを含む海水などの低濃度の溶液からリチウムを選択的に効率よく回収することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】リチウムの回収装置の一実施形態を示す模式図である。

【図2】リチウムイオン選択的透過膜の両側に陽イオン透過膜の配置した模式図である。

【図3】リチウムの回収装置の別の実施形態を示す模式図である。

【図4】リチウムの回収装置のさらに別の実施形態を示す模式図である。

【図5】逆浸透膜を利用したLi回収液の濃度調整装置の模式図である。

【図6】電解透析法を利用したLi回収液の電解透析Li原料精製装置の模式図である。

30

【図7】実施例2の電気透析の結果である。

【図8】実施例3の電気透析の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0026】

図1は、リチウムの回収装置の一実施形態を示す模式図である。

【0027】

図1(a)のリチウムの回収装置1は、電気透析槽2と、リチウムイオン選択的透過膜5と、リチウム供給手段6と、リチウム回収手段7と、を備えている。

40

【0028】

電気透析槽2内の両側には、アノード電極3とカソード電極4とが配置されている。リチウムイオン選択的透過膜5は、アノード電極3とカソード電極4との間に配置され、電気透析槽2を分画しており、このリチウムイオン選択的透過膜5を挟んでアノード電極3側にリチウム溶液セル8が形成され、カソード電極4側にリチウムイオン分離回収セル9が形成されている。リチウム溶液セル8には、海水などリチウムイオンを含む溶液（以下、原液ともいう）が収納されており、リチウム供給手段6を構成する、原液を供給する供給路6aおよび原液からリチウムイオンが減損したリチウムイオン減損液を排出する排出路6bが接続されている。リチウムイオン分離回収セル9には、リチウム溶液セル8から移動したリチウムイオンが収納されており、リチウム回収手段7を構成する、塩酸等を供

50

給する供給路 7 a およびリチウム溶液セル 8 から移動したリチウムイオンを含む溶液 (Li 回収液) を排出する排出路 7 b が接続されている。

【 0 0 2 9 】

なお、図 1 (a) の実施形態では、海水が供給路 6 a からリチウム溶液セル 8 に供給され、希塩酸が供給路 7 a からリチウムイオン分離回収セル 9 に供給されている。

【 0 0 3 0 】

リチウムイオン選択的透過膜 5 は、リチウムイオン選択性を有するイオン液体を膜に含浸保持させて構成される。

【 0 0 3 1 】

リチウムイオン選択性を有するイオン液体の具体例としては、PP13-TFSI (正式化学名 : N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide)、TPMA-TFSI (正式化学名 : N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide)、P13-TFSI (正式化学名 : N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) や P14-TFSI (正式化学名 : N-Methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) 等が挙げられるが、これに限定されず、他のイオン液体であってもよい。他のイオン液体として、例えば、1-Alkyl-3methylimidazolium をカチオンとして TFSI アニオン ($(CF_3SO_2)_2N^-$) または FSI アニオン ($(FSO_2)_2N^-$) と組み合わせたイオン液体が挙げられる。このようなイオン液体として、1-Ethyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide や、1-Ethyl-2,3methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide 等のイミダゾリウム系イオン液体、1-Ethylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide や 1-Butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide 等のピリジニウム系イオン液体、Trimethylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide、Polyethyleneoxide(PEO) bis(trifluoromethanesulfonyl) imide 等のイオン液体等が挙げられる。他にもスルホン酸型 Zwitterion、カルボン酸型 Zwitterion、イミド酸型 Zwitterion、ポレート型 Zwitterion にそれぞれ TFSI アニオン または FSI アニオン を組み合わせたイオン液体等も挙げられる。上記したイオン液体のなかでも TFSI アニオン または FSI アニオン を含むイオン液体が好適であり、良好なリチウムイオン伝導性を有する。

【 0 0 3 2 】

イオン液体を含浸させる膜は、イオン液体を含浸させることができればどのような材質でもよく、特に制限されるものではない。疎水性の材料を採用することもできる。具体例として、有機質の隔膜構造が緻密になっている密構造緻密有機隔膜 (商品名、登録商標 : ゴアテックス) や、有機質の多孔質隔膜から構成される多孔質有機隔膜 (商品名、登録商標 : ポアフロ) 等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

リチウムイオン選択的透過膜 5 の両側に、すなわち、アノード電極 3 側およびカソード電極 4 側に図 2 (a) のように陽イオン透過膜 1 0 が保護膜として各々配置されていてもよい。陽イオン透過膜 1 0 は、陽イオンの透過性能を有する膜であれば特に制限されるものではなく、例えば、陽イオン交換膜、ナフィオン (登録商標)、膜・電極接合体 (MEA) 等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

この態様では、保護膜付リチウムイオン選択的透過膜 1 1 が形成される。また、陽イオン透過膜 1 0 の配置の具体的な態様としては、図 2 (b) に示すように、イオン液体を収納するイオン液体セル 1 2 を、リチウムイオン選択的透過膜 5 に隣接して形成し、その外側に陽イオン透過膜 1 0 を配設することもできる。更に、本発明では、リチウムイオン選択性を有するイオン液体を膜に含浸保持せず、図 2 (c) に示すように、イオン液体を収納するイオン液体セル 1 2 の外側に陽イオン透過膜 1 0 を配設し、保護膜付リチウムイオン選択的透過膜 1 3 が形成することもできる。図 1 (b) のリチウムの回収装置 1 は、電気透析槽 2 と、イオン液体を収納するイオン液体セル 1 2 と、その外側に陽イオン透過膜 1 0 と、リチウム供給手段 6 と、リチウム回収手段 7 と、を備えている。このように、リ

10

20

30

40

50

チウムイオン選択性を有するイオン液体を膜に含浸保持しない手法もある。いずれの構成も陽イオン透過膜 10 の外側へイオン液体が脱離することを低減もしくは防止できるので、リチウムの回収装置 1 としてはリチウムイオンの透過性が良好であり、リチウムの回収率を向上させることができる。また、イオン液体をゲル化させ、リチウムイオン選択的透過膜 5 中に、あるいは図 2 (c) のイオン液体セル 12 中にイオン液体を保持させる手法もある。

【0035】

本実施形態のリチウムの回収装置 1 では、電気透析槽 2 内の両側に設けられたアノード電極 3 およびカソード電極 4 に直流電流を印加すると、リチウム溶液セル 8 内の海水中の陽イオンおよび陰イオンが逆極性の電極側に移動する。

10

【0036】

リチウム溶液セル 8 内の海水中の陽イオンはカソード電極 4 側に移動するが、リチウムイオンだけがリチウムイオン選択的透過膜 5 を通過してリチウムイオン分離回収セル 9 へ移動し、海水中のナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンなど、リチウムイオンを除く他の陽イオンはリチウムイオン選択的透過膜 5 を通過できずにリチウムイオン減損液として排出路 6 b から排出される。排出された、リチウムイオンが減損した海水(リチウムイオン減損液)は、再度、供給路 6 a を通じてリチウム溶液セル 8 に供給することができる。

【0037】

リチウム溶液セル 8 内の海水中の陰イオン、例えば塩化物イオンはアノード電極 3 に引き寄せられ、塩素ガス(Cl_2)が生成する。

20

【0038】

リチウムイオン分離回収セル 9 では、希塩酸が水素イオンと塩化物イオンに電離される。塩化物イオンはリチウム溶液セル 8 から移動してきたリチウムイオンと塩を形成し Li 回収液として排出路 7 b から排出される。排出された Li 回収液は、再度、供給路 7 a を通じてリチウムイオン分離回収セル 9 に供給することができる。水素イオンはカソード電極 4 に引き寄せられ、水素ガス(H_2)が生成する。

【0039】

上記した図 1 のリチウムの回収装置 1 は、リチウムイオン選択的透過膜 5 が 1 枚使用され、リチウム溶液セル 8 およびリチウムイオン分離回収セル 9 が各々 1 つ有する単セル構造である。実使用では生産性等を考慮し、リチウム溶液セル 8 およびリチウムイオン分離回収セル 9 がそれぞれ複数形成されるように、リチウムイオン選択的透過膜 5 が複数枚使用され、単セルが並列的に並べられたスタック構造とすることもできる。

30

【0040】

図 3 は、このようなスタック構造のリチウムの回収装置の一実施形態を示す模式図である。図 1、2 に示したリチウムの回収装置と同じ部分には同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0041】

図 3 のリチウムの回収装置 1 は、電気透析槽 2 と、複数枚のリチウムイオン選択的透過膜 5 と、複数枚の陰イオン透過膜 15 と、リチウム供給手段 6 と、リチウム回収手段 7 と、を備えている。

40

【0042】

本実施形態では、アノード電極 3 とカソード電極 4 との間にリチウムイオン選択的透過膜 5 が 3 枚配置されている。そして、隣り合うリチウムイオン選択的透過膜 5 同士の間には陰イオン透過膜 15 が配置され、電気透析槽 2 が分画されている。このリチウムイオン選択的透過膜 5 と陰イオン透過膜 15 とにより、リチウムイオン選択的透過膜 5 を挟んでアノード電極 3 側にはリチウム溶液セル 8 a, 8 b, 8 c が形成され、カソード電極 4 側にはリチウムイオン分離回収セル 9 a, 9 b, 9 c が形成されている。図 3 に示すように、アノード電極 3 に最も近いリチウムイオン選択的透過膜 5 とアノード電極 3 との間に陰イオン透過膜 15 を配置し、カソード電極 4 に最も近いリチウムイオン選択的透過膜 5 とカ

50

ソード電極 4 との間に陽イオン透過膜 16 を配置することもできる。また、図 1 の実施形態と同様、海水が供給路 6 a からリチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c に供給され、希塩酸が供給路 7 a からリチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c に供給されている。

【 0 0 4 3 】

本実施形態では、リチウム供給手段 6 を構成する供給路 6 a および排出路 6 b が接続され、循環路 1 4 を形成し、各リチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c には海水が循環して流れるようになっている。また、リチウム回収手段 7 を構成する供給路 7 a および排出路 7 b が接続され、循環路 1 5 を形成し、各リチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c には希塩酸 (L i 回収液を含む) が循環して流れるようになっている。

【 0 0 4 4 】

陰イオン透過膜 1 5 は、陰イオンの透過性能を有する膜であれば特に制限されるものではなく、例えば、陰イオン交換膜等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

陽イオン透過膜 1 6 は、陽イオンの透過性能を有する膜であれば特に制限されるものではなく、例えば、陽イオン交換膜等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本実施形態のリチウムの回収装置 1 においても、電気透析槽 2 内の両側に設けられたアノード電極 3 およびカソード電極 4 に直流電流を印加すると、リチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c 内の海水中の陽イオンおよび陰イオンが逆極性の電極側に移動する。

【 0 0 4 7 】

リチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c 内の海水中の陽イオンはカソード電極 4 側に移動するが、リチウムイオンだけがリチウムイオン選択的透過膜 5 を通過して隣接するリチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c へ移動し、海水中のナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンなど、リチウムイオンを除く他の陽イオンはリチウムイオン選択的透過膜 5 を通過できずにリチウムイオン減損液として排出路 6 b から排出される。排出された、リチウムイオンが減損した海水 (リチウムイオン減損液) は、循環路 1 4 を通じて各リチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c に供給される。

【 0 0 4 8 】

複数のリチウム溶液セル 8 a , 8 b , 8 c のうち、最もアノード電極 3 に近いリチウム溶液セル 8 a 内の海水中の陰イオン、例えば塩化物イオンはアノード電極 3 に引き寄せられ、陰イオン透過膜 1 5 を通過して塩素ガス (C l ₂) が生成する。それ以外のリチウム溶液セル 8 b , 8 c 内の海水中の陰イオンは、隣接する陰イオン透過膜 1 5 を通過してリチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b へ移動する。

【 0 0 4 9 】

リチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c では、希塩酸が水素イオンと塩化物イオンに電離される。希塩酸から電離した塩化物イオンおよび隣接するリチウム溶液セル 8 b , 8 c から移動してきた塩化物イオンは、リチウムイオン選択的透過膜 5 を通過して移動してきたリチウムイオンと塩を形成し L i 回収液として排出路 7 b から排出される。排出された L i 回収液は希塩酸とともに循環路 1 5 を通じて各リチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c に供給される。

【 0 0 5 0 】

複数のリチウムイオン分離回収セル 9 a , 9 b , 9 c のうち、最もカソード電極 4 に近いリチウムイオン分離回収セル 9 c 内の水素イオンはカソード電極に引き寄せられ、陽イオン透過膜 1 6 を通過して水素ガス (H ₂) が生成する。

【 0 0 5 1 】

図 4 のリチウムの回収装置 1 は、図 3 のリチウムの回収装置 1 の変形例である。この実施形態では、リチウムイオン選択的透過膜 5 として、例えば、図 2 (a) に示した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜 1 1 や図 2 (c) に示した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜 1 3 を使用することができる。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

上記した図1(a)(b), 3, 4のリチウムの回収装置1は、リチウムイオン以外の金属イオンが共存していても低濃度のリチウムイオンを含む溶液からリチウムイオンを選択的に効率よく回収できる。更に、低電圧にて電気透析を行った場合は、 ${}^6\text{Li}$ 同位体を多く含む Li 回収液を得ることができ、 ${}^6\text{Li}$ 同位体を濃縮することも可能である。また、工業化がし易くスケールアップも容易である。さらに図3や図4のように、リチウム溶液セル8およびリチウムイオン分離回収セル9を複数形成できるので生産性を低コストで効果的に高めることができるという利点を有する。

【0053】

上記のリチウムの回収装置1において、排出路6bを通じて回収した Li 回収液は、一般的にはリチウムイオン濃度が低い。このため、逆浸透膜を用いた逆浸透法、または電気透析法によりリチウムイオン濃度の調整をして回収することができる。

10

【0054】

図5は、逆浸透膜18を利用した Li 回収液の濃度調整装置17の模式図である。

【0055】

本装置において濃度調整される Li 回収液は、例えばリチウムイオンと塩化物イオンとが塩として溶解している水溶液である。この Li 回収液に浸透圧以上の圧力を加えると水のみが逆浸透膜18を透過し、 Li 回収液のリチウムイオン濃度が高まる。このように逆浸透膜18を利用することで Li 回収液のリチウムイオンの濃度調整を行うことができる。逆浸透膜18の材質は、特に制限されるものではなく、酢酸セルロース、芳香族ポリアミド等が挙げられ、逆浸透膜18としては市販品を使用することができる。

20

【0056】

逆浸透膜18を利用した方法以外の方法としては、例えば、陽イオン透過膜等を用いてリチウムイオンを透過させるなど、電気透析法によっても Li 回収液のリチウムイオンの濃度調整を行うことができる。

【0057】

さらに Li 回収液からリチウム原料として水酸化リチウム(LiOH)や炭酸リチウム(Li_2CO_3)を得る方法として、電解透析法を利用することができる。

【0058】

図6は、電解透析法を利用した Li 回収液の電解透析 Li 原料精製装置19の模式図である。

30

【0059】

電解透析 Li 原料精製装置19では、電解透析槽20のカソード電極22側に陽イオン透過膜16が配置され、アノード電極21側に陰イオン透過膜15が配置される。電解透析 Li 原料精製装置19に供給される Li 回収液は、上記のリチウムの回収装置1において排出路7bを通じて回収された Li 回収液である。また、この排出路7bを通じて回収された Li 回収液を、一旦、逆浸透膜や電気透析等で濃度調整し、再度、この濃度調整した回収液を電解透析 Li 原料精製装置19に供給することもできる。

【0060】

電解透析 Li 原料精製装置19のカソード反応及びアノード反応は、 Li 回収液がリチウムイオンと塩化物イオンとが塩として溶解している水溶液の場合には、次のようになる。

40

[カソード反応] $2\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2$

[アノード反応] $2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$

カソード反応で生成した LiOH 溶液を乾燥することで $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を得、リチウム原料を回収することができる。

【0061】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0062】

<実施例1>

50

図1(a)のリチウムの回収装置1を用い、リチウム溶液セル8には海水(大洗海岸の海水をろ過して固形分を除去したもの)、リチウムイオン分離回収セル9には純水 H_2O を通液し、100mA、1時間の電気透析を行った。

【0063】

リチウムイオン選択的透過膜5は、イオン液体PP13-TFSIを密構造緻密有機隔膜(ジャパンゴアテックス(株)製、ゴアテックスハイパーシートSG10X)に含浸させた膜を使用した。

【0064】

また、上記のリチウムの回収装置1において、リチウムイオン選択的透過膜5を使用する代わりに、このリチウムイオン選択的透過膜5の両側に図2(a)のように陽イオン透過膜10(旭硝子(株)製、セレミオン(登録商標)CMV)を保護膜として配設した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11を使用し、同条件にて電気透析を行った。

【0065】

その結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

使用した膜	海水 (大洗海岸)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Li (ppb)
		10500	1350	400	170
リチウムイオン 選択的透過膜	Li回収液 (回収率) [分離率]	<0.01 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	13.8 (8.12%) [-]
保護膜付リチウムイ オン選択的透過膜	Li回収液 (回収率) [分離率]	<0.01 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	29.7 (17.4%) [-]

【0067】

電気透析の結果、海水の主成分であるナトリウム(Na)イオン、マグネシウム(Mg)イオン、およびカルシウム(Ca)イオンは、リチウムイオン選択的透過膜5および保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11を透過せず(分離率はほぼ100%)、リチウム(Li)イオンのみが透過し、海水からリチウムを選択的に回収できることが確認できた。また、保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11を用いた方がリチウムイオン選択的透過膜5を用いたよりもリチウムの回収率が高いことが確認できた。

<実施例2>

更に、他の陽イオン交換膜10においてもリチウムが透過可能であることを確認するため、上記実施例1のリチウムの回収装置1において、リチウムイオン選択的透過膜5の両側に膜・電極接合体(MEA)10(ケニス(株)製、MEA(型式:JP-STD))を保護膜として配置した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11を使用し、リチウム溶液セル8には海水(泊海岸の海水をろ過して固形分を除去したもの)、リチウムイオン分離回収セル9には0.1mol%塩酸HClを通液し、2V、24時間の電気透析を行った。

【0068】

その結果を表2に示す。

【0069】

【表 2】

使用した膜	海水 (泊海岸)	Li (ppb)
		458
膜・電極接合体 (MEA) 付 リチウムイオン選択的透過膜	Li回収液 (回収率)	29.74 (6.50%)

10

【0070】

電気透析の結果、前記実施例 1 でのセレミオン C M V と同様に、膜・電極接合体 (MEA) のような陽イオンを透過する性質を有する材料を保護膜として用いることで、海水からリチウムを回収できることが確認できた。

<実施例 3>

一方、図 2 (c) のように、イオン液体 1 2 を例えば実施例 1 での密構造緻密有機隔膜 (ジャパングアテックス (株) 製、ゴアテックスハイパーシート S G 1 0 X) に含浸せず、イオン液体 1 2 の両端に陽イオン透過膜 1 0 膜を配置したリチウムイオン選択的透過膜 1 3 としても使用可能である。

20

【0071】

図 1 (b) のリチウムの回収装置 1 を用い、イオン液体 PP13-TFSI の両側にナフィオン等の陽イオン透過膜の両端に微量の白金触媒を添加したカーボンを接着した膜である膜・電極接合体 (MEA) 1 0 (ケニス (株) 製、MEA (型式: JP-STD)) を配置したリチウムイオン選択的透過膜 1 3 を使用し、リチウム溶液セル 8 には 0.1 mol % 塩化リチウム LiCl、リチウムイオン分離回収セル 9 には 0.001 mol % 塩酸 HCl を通液し、5 V、1 時間の電気透析を行った。

【0072】

その結果を表 3 に示す。

【0073】

【表 3】

使用した膜	塩酸 HCl	Li (ppb)
		647
膜・電極接合体 (MEA) 配置 イオン液体のみ リチウムイオン選択的透過膜	Li回収液 (回収率)	9.4 (1.45%)

40

【0074】

電気透析の結果、リチウムの回収装置 1 同様に、リチウムの回収装置 2 の場合でもリチウムを回収できることが確認できた。

<実施例 4>

図 3 のリチウムの回収装置 1 を用い、リチウム溶液セル 8 には海水 (大洗海岸の海水をろ過して固形分を除去したもの)、リチウムイオン分離回収セル 9 には 0.1 mol % 塩酸 HCl を通液し、2 V の電位にて 2 時間の電気透析を行った。

【0075】

リチウムイオン選択的透過膜 5 は、イオン液体 PP13-TFSI を密構造緻密有機隔膜 (ジャ

50

パンゴアテックス（株）製、ゴアテックスハイパーシートSG10X）に含浸させた膜を使用した。陰イオン透過膜15は、旭硝子（株）製セレミオンAMVを使用し、陽イオン透過膜16は、旭硝子（株）製セレミオンCMVを使用した。

【0076】

その結果を表4に示す。

【0077】

【表4】

海水 (大洗海岸)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Li (ppb)
	10500	1350	400	380	170
Li回収液 (回収率) [分離率]	0.94 (-) [99.99%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	1.04 (-) [99.73%]	10.1 (5.94%) [-]

10

【0078】

電気透析の結果、海水中に高濃度に含まれるナトリウム（Na）イオン、マグネシウム（Mg）イオン、カルシウム（Ca）イオンおよびカリウム（K）イオンは、リチウムイオン選択的透過膜5を透過せず（分離率はほぼ100%）、リチウム（Li）イオンのみが透過した。低電位にもかかわらず、海水からリチウムを選択的に高い回収率で回収できることが確認できた。

20

<実施例5>

ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、およびリチウムイオンの膜の透過性を評価した。図7はその結果を電気透析時間とイオン濃度との関係として示したものである。

【0079】

評価対象とした膜と図7中での表記の対応は以下のとおりである。

【0080】

すなわち、前記上記リチウムイオン選択的透過膜5（図7ではイオン液体含浸膜と表記している）、実施例1で使用した保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11（図7では保護膜付イオン液体含浸膜と表記している）、および陽イオン透過膜10（旭硝子（株）製、セレミオンCMV）である。

30

【0081】

これらの膜を用いて、図3及び図4のリチウムの回収装置1を用いて電気透析を行った。なお、リチウムイオン選択的透過膜5（イオン液体含浸膜）に対する各種イオンの透過性は図3のリチウムの回収装置1を用いて評価し、保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11（保護膜付イオン液体含浸膜）に対する各種イオンの透過性は図4のリチウムの回収装置1（図3のリチウムの回収装置1においてリチウムイオン選択的透過膜5の代わりに保護膜付リチウムイオン選択的透過膜11を用いた装置）を用いて評価した。陽イオン透過膜10（セレミオンCMV）に対する各種イオンの透過性は、図3のリチウムの回収装置1においてリチウムイオン選択的透過膜5の代わりに陽イオン透過膜10を用いた装置で評価した。

40

【0082】

図7に示した結果より、イオン液体を含浸させた膜（リチウムイオン選択的透過膜、および保護膜付リチウムイオン選択的透過膜）を用いたときの、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、およびカリウムイオンの透過性は、陽イオンすべてを透過させる陽イオン透過膜と比べて明らかに低下しており、分離率が高いことが確認できた。また、保護膜付リチウムイオン選択的透過膜を用いた方がリチウムイオン選択的透過膜を用いたよりもリチウムイオンの透過性が良く、リチウム回収率の向上が観察された。

50

< 実施例 6 >

リチウムには、7リチウム (⁷Li) および6リチウム (⁶Li) の二つの同位体が存在し、6リチウムは7.6%しか存在しない。核融合炉の燃料製造に必要なリチウムはこの6リチウム (⁶Li) である。

【0083】

そこで6リチウム (⁶Li) の分離試験を行った。分離試験は、実施例2で使用した図3のリチウムの回収装置1を用いた。その結果、図8に示すように、2V以下の低電圧で電気透析を行うことで、核融合炉の燃料製造に必要なリチウムの同位体である6リチウム (⁶Li) を、同位体分離係数1.01で得ることができることが分かった。

【符号の説明】

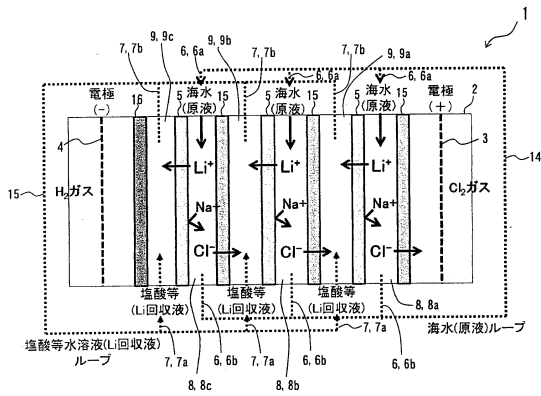
【0084】

- 1 リチウムの回収装置
- 2 電気透析槽
- 3 アノード電極
- 4 カソード電極
- 5 リチウムイオン選択的透過膜
- 6 リチウム供給手段
- 7 リチウム回収手段
- 8 リチウム溶液セル
- 9 リチウムイオン分離回収セル
- 10 陽イオン透過膜
- 18 逆浸透膜

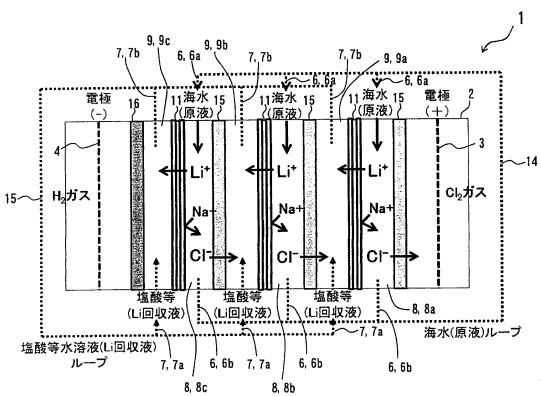
10

20

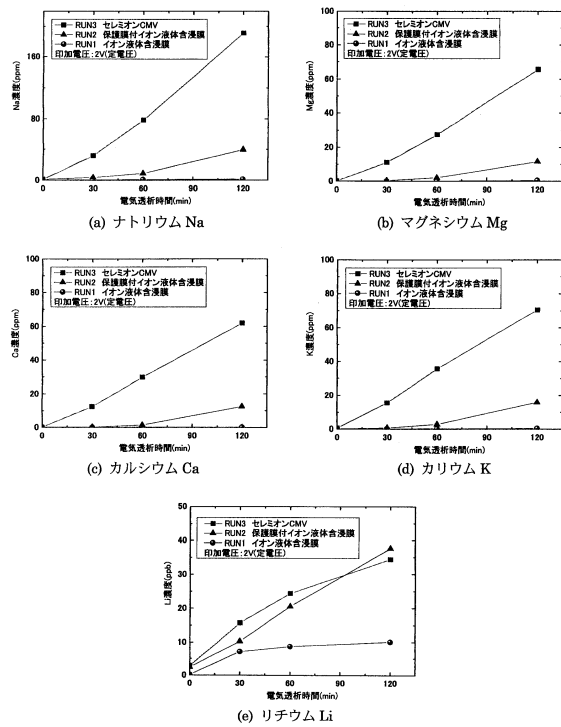
【図3】



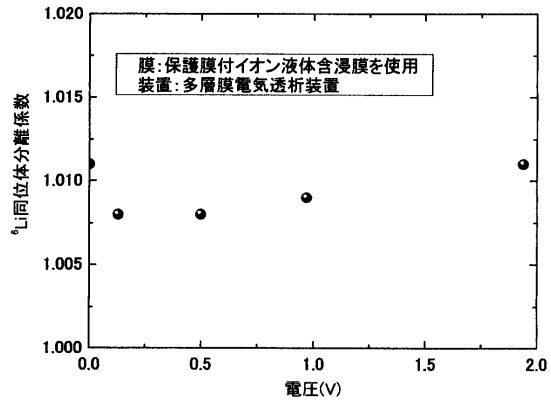
【図4】



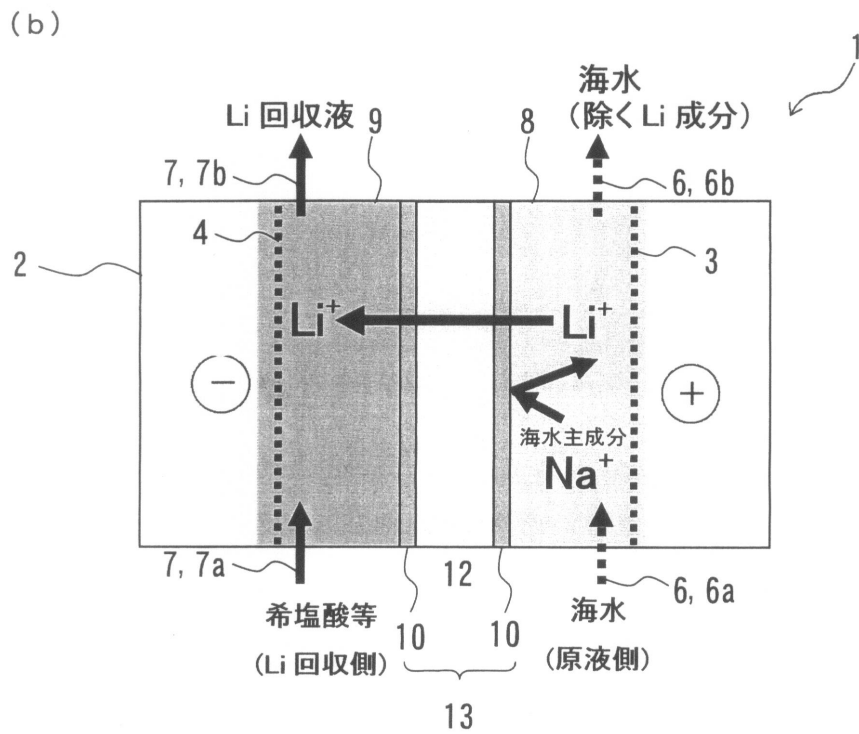
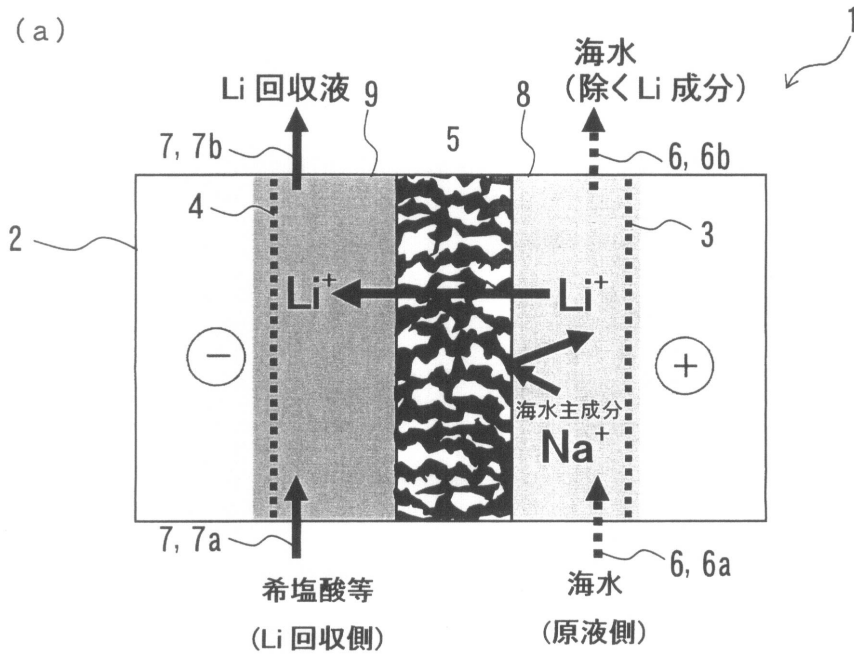
【図7】



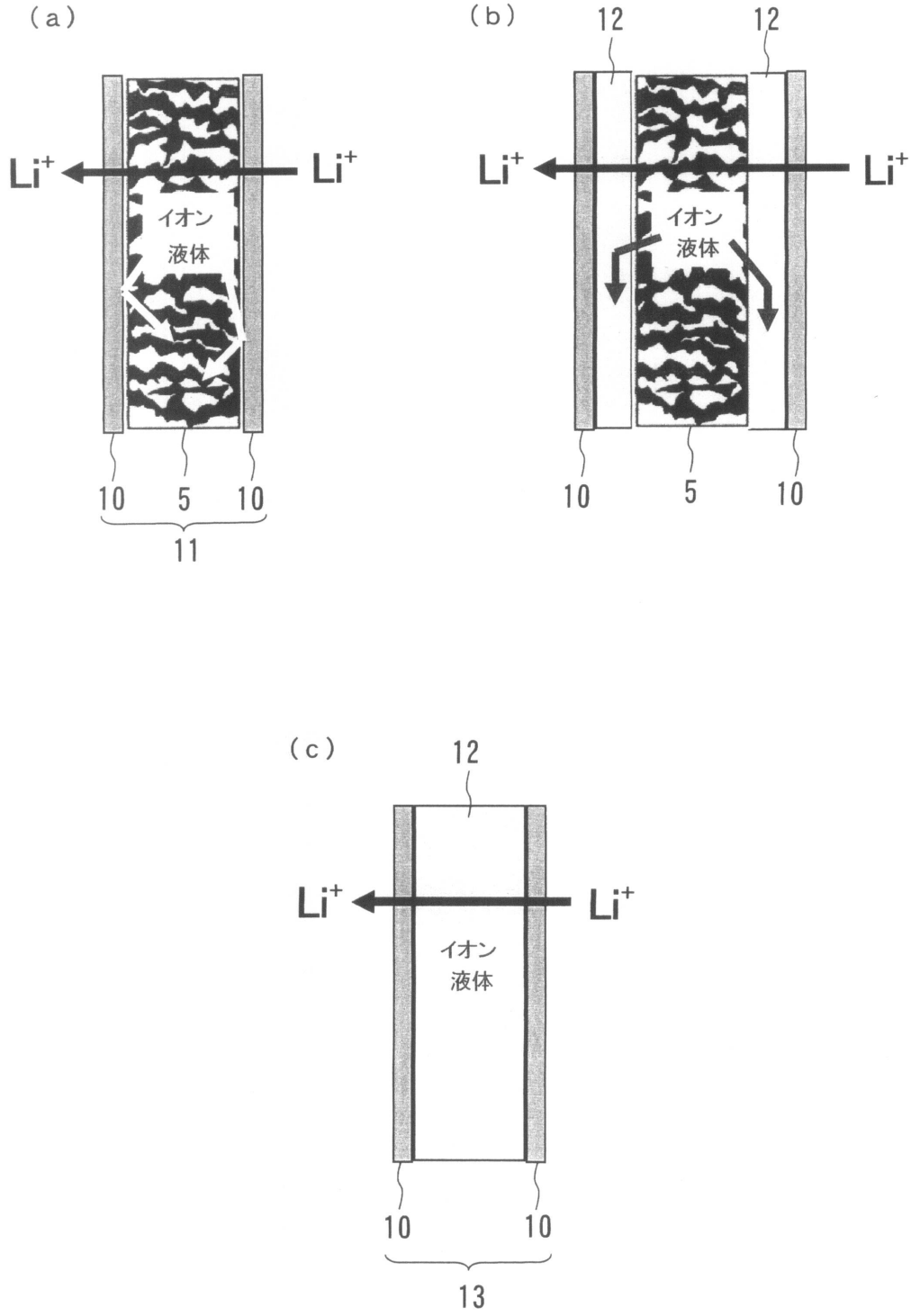
【 図 8 】



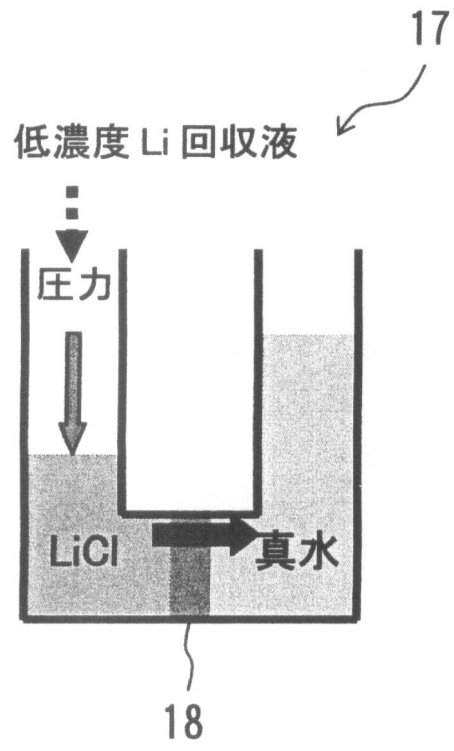
【図1】



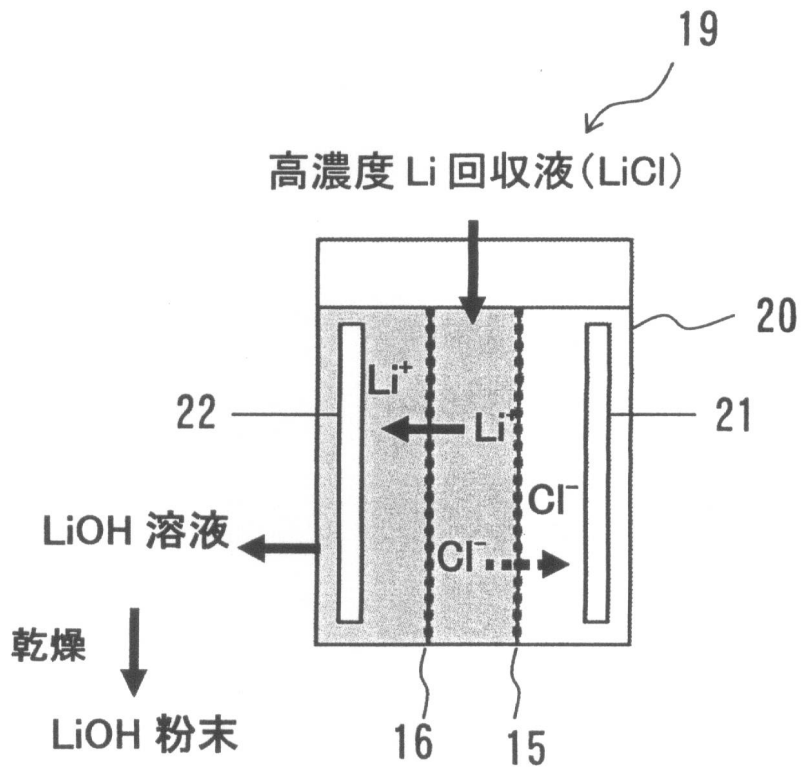
【図2】



【図5】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 池田 周士郎

- (56)参考文献 特開2010-029797(JP,A)
特開2008-036463(JP,A)
特開2004-142986(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0207883(US,A1)
大上良介,他,ニュートラルキャリアー型リチウムイオンセンサー感応膜におけるイオン液体の
添加効果,分析化学,2008年 8月 5日,Vol.57, No.8, pp.619-624

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 61/00-71/82
B01D 59/00-59/50
C25B 1/14
JSTPlus(JDreamIII)