(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9月29日(29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/203055 A1

(51) 国際特許分類:

C01D 1/40 (2006.01)	*C02F 1/44* (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01)	*C02F 1/469* (2006.01)
B01D 61/46 (2006.01)	*C02F 1/58* (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)	*C02F 1/62* (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)	*C02F 1/64* (2006.01)
B01J 49/53 (2017.01)	*C22B 3/22* (2006.01)
C01D 1/42 (2006.01)	*C22B 3/24* (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01)	*C22B 3/44* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)	*C22B 26/12* (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)	

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/014488

(22) 国際出願日： 2022年3月25日(25.03.2022)

(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 2021-052211 2021年3月25日(25.03.2021) JP

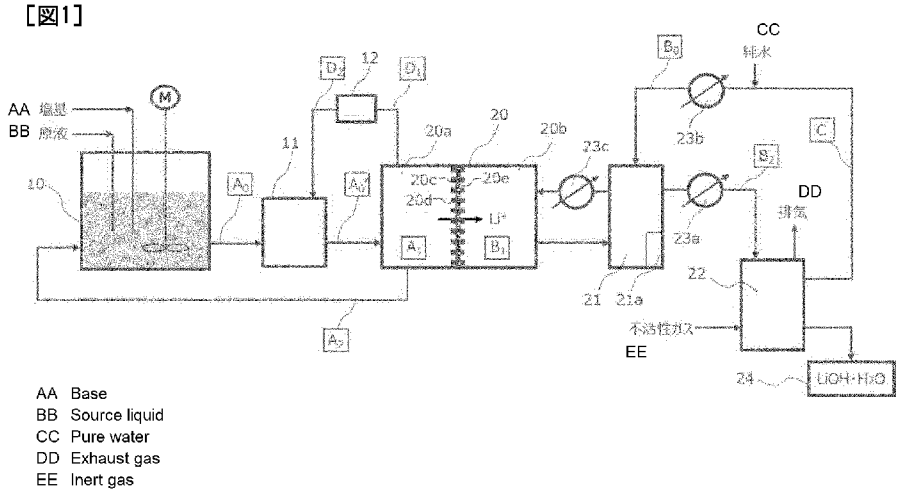
(71) 出願人: 出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 星 正太(**HOSHI, Shota**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 森 大輔(**MORI, Daisuke**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 宇都野 太(**UTSUNO, Futoshi**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 淳(**SATO, Atsushi**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 勝又 聡(**KATSUMATA, Satoshi**); 〒1008321 東

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING LITHIUM HYDROXIDE

(54) 発明の名称： 水酸化リチウムの製造方法

［図1］



AA Base
BB Source liquid
CC Pure water
DD Exhaust gas
EE Inert gas

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for producing lithium hydroxide which employs, as a source liquid, a wide variety of aqueous solutions containing lithium and which efficiently produces highly pure lithium hydroxide from the source liquid, said method comprising: first mixing for mixing an aqueous solution that contains lithium and at least one element other than lithium, and a base in a reaction tank with pH adjusted to 6-10; second mixing for mixing with pH adjusted to 12 or more; removing a hydroxide of the element other than lithium generated in the first mixing and the second mixing to obtain a lithium ion extraction liquid; using an electrochemical device having an Li-selectively permeable membrane to recover only lithium ions in a recovery solution from the lithium ion extraction liquid; and returning the lithium ion extraction liquid from which lithium ions have been recovered by the electrochemical device to the reaction tank and carrying out the pH adjustment.

WO 2022/203055 A1

［続葉有］

京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 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, JM, 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, 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：リチウムを含む水溶液を幅広く原液とし、当該原液から効率的に高純度の水酸化リチウムを製造する、リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液と、塩基と、を反応槽中で、ｐＨ６以上１０以下に調整して混合する第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して混合する第二混合と、を含み、前記第一混合及び前記第二混合により生成した前記リチウム以外の元素の水酸化物を除去して、リチウムイオン抽出液を得ること、前記リチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンのみを回収液に回収すること、及び前記ｐＨ調整を、前記電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を前記反応槽に戻して行うこと、を含む水酸化リチウムの製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 水酸化リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水酸化リチウムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。従来、このような用途に用いられる電池には、可燃性の有機溶媒を含む電解液が用いられていたが、電池を全固体化することで、電池内に可燃性の有機溶媒を用いず、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト、生産性に優れることから、電解液を固体電解質層に換えた電池の開発が行われている。

[0003] 既述のような用途に用いられる電池として、リチウム二次電池等が使用されており、近年では炭酸ガス排出規制への対応のために開発されているハイブリッドカー及び電気自動車への使用も検討されている。そのため、これまで以上にリチウム源を確保することが急務となっており、その一環としてリチウム二次電池のリサイクルによるリチウムの回収技術が開発されるようになっている（例えば、特許文献１参照）。

[0004] また、上記リサイクルの他、リチウム源をより幅広く求め、より安定的にリチウムを確保する観点から、酸化マンガン化合物を吸着剤として、塩湖かん水からリチウムを回収する技術（例えば、非特許文献１及び２参照）、かん水の天日蒸発によりリチウムを回収する技術（例えば、非特許文献１及び３参照）等が開示されている。

[0005] リチウム二次電池等に用いられる固体電解質として、硫化物固体電解質が知られている。硫化物固体電解質はイオン伝導度が高いため、電池の高出力化を図る上で有用である。硫化物固体電解質の製造には原料として硫化リチウムが汎用されており、硫化リチウムの原料となる水酸化リチウムの需要が

高まっている。水酸化リチウムの製造方法としては、炭酸リチウム水溶液ないしは懸濁液を電解し、イオン交換膜を介して水酸化リチウム水溶液を生成させる方法が存在する（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１９－８１９５３号公報

特許文献2：特開２００９－２７０１８８号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：「平成２０年度現場ニーズ等に対する技術支援事業　かん水からのリチウム回収システム開発に関する共同スタディ報告書（公開版）」（独立行政法人　石油天然ガス・金属鉱物資源機構、三菱商事株式会社）、平成２２年３月、ｐ．３１－３２

非特許文献2：「Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　ＭＭＩＪ」、２０１９年、第１３５巻、９号

非特許文献3：「リチウム生産技術概略－現状および今後の動向」、金属資源レポート、平成３１年３月２９日、１９－０３－ｖｏｌ．４８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１に記載の技術は、リチウムイオン伝導体を用いて、リチウムイオンを含む原液からリチウムイオンを回収するものであるが、リチウムの需要の高まりに伴い、リチウム回収の効率の向上がこれまで以上に求められるようになっている。

また、特許文献２に記載の技術は、水酸化リチウムの原料が炭酸リチウムに限定されており、他のリチウムを含む水溶液等を原料として水酸化リチウムを得るには、更なる改良が必要である。さらに、特許文献２に記載の技術等により水酸化リチウムを得る場合、加熱濃縮等の脱水工程を要することからエネルギー消費量が多く、より安価にリチウムを得るには、かかるエネル

ギーの低減が必要である。

[0009] リチウムを含む水溶液、例えばかん水、地熱水等の幅広い水溶液を原液とし、当該原液からリチウムを回収することについては、非特許文献１～３にも開示されている。しかし、非特許文献１に記載される吸着剤を用いた技術では、吸着剤にリチウムを吸着させた後に、塩基を添加して不純物を除去するため、当該塩基に由来する不純物が残存するという問題があり、また原液の中でもｐＨが低い水溶液からリチウムを回収しようとすると、吸着剤として用いる酸化マンガンが溶出するため、適用することができないといった問題がある。非特許文献２に記載される吸着剤を用いた技術では、吸着剤として用いる酸化マンガンがリチウムを吸着する際に水素イオンを放出するため、ｐＨが低下し、リチウムの吸着が阻害されるという問題がある。

また、非特許文献１及び３に記載される天日蒸発では、蒸発に多大な時間を要するため、効率的であるとはいえない。

[0010] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、リチウムを含む水溶液を幅広く原液とし、当該原液から効率的に高純度の水酸化リチウムを製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記の発明により当該課題を解決できることを見出した。

[0012] １．リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液と、塩基と、を反応槽中で、ｐＨ６以上１０以下に調整して混合する第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して混合する第二混合と、を含み、前記第一混合及び前記第二混合により生成した前記リチウム以外の元素の水酸化物を除去して、リチウムイオン抽出液を得ること、

前記リチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンのみを回収液に回収すること、及び

前記ｐＨ調整を、前記電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を前記反応槽に戻して行うこと、

を含む水酸化リチウムの製造方法。

２．前記リチウムイオン抽出液を得ることにおいて、リチウムイオンを濃縮することを含む、前記１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

３．前記リチウムイオンを濃縮することを、吸着剤を用いてリチウムイオンを吸着することにより行う前記２に記載の水酸化リチウムの製造方法。

４．前記電気化学装置から発生するガスを、前記吸着剤に吸着されたリチウムイオンの脱着に用いる前記３に記載の水酸化リチウムの製造方法。

５．前記ガスが、塩素である前記４に記載の水酸化リチウムの製造方法。

６．さらに、前記回収液から水酸化リチウムを分離することを含む前記１～５のいずれか１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

７．前記分離が、晶析で行われる前記６に記載の水酸化リチウムの製造方法

８．前記少なくとも一種以上のリチウム以外の元素が、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、鉄、亜鉛及び鉛から選ばれる少なくとも一種以上の元素である前記１～７のいずれか１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

９．前記塩基が、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物から選ばれる少なくとも一種である前記１～８のいずれか１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

１０．前記Ｌｉ選択透過膜が、リチウムを含む酸化物又は酸窒化物を含有する前記１～９のいずれか１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

１１．前記吸着剤が、酸化チタン系吸着剤、酸化マンガン系吸着剤及び酸化アンチモン系吸着剤から選ばれる少なくとも一種である前記３～１０のいずれか１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、リチウムを含む水溶液を幅広く原液とし、当該原液から効率的に高純度の水酸化リチウムを製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態の水酸化リチウムの製造方法を行い得る水酸化リチウム製造

装置の一態様を示すフロー図である。

[図2]本実施形態の水酸化リチウムの製造方法を行い得る水酸化リチウム製造装置の一態様を示すフロー図である。

[図3]実施例２で用いたリチウムイオン回収装置のフロー図である。

[図4]実施例２の、リチウムイオン回収時の正極及び負極の間を流れる電流値の経時変化を示すグラフである。

[図5]実施例２の、リチウムイオン回収量の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の一実施形態（以下、「本実施形態」と称する。）の水酸化リチウムの製造方法について説明する。なお、本発明の一実施形態の水酸化リチウムの製造方法は、あくまで本発明の水酸化リチウムの製造方法の一実施形態であり、本発明は本発明の一実施形態の水酸化リチウムの製造方法に限定されるものではない。また、本明細書においては、リチウムとはリチウム又はリチウムイオンの両方を意味するものとし、技術的に矛盾が生じない限り、適宜解釈されるものとする。

[0016] ［水酸化リチウムの製造方法］

本実施形態の水酸化リチウムの製造方法は、リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液と、塩基と、を反応槽中で、ｐＨ６以上１０以下に調整して混合する第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して混合する第二混合と、を含み、前記第一混合及び第二混合により生成した前記リチウム以外の元素の水酸化物を除去して、リチウムイオン抽出液を得ること、前記リチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンのみを回収液に回収すること、及び前記ｐＨ調整を、前記電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を前記反応槽に戻して行うことを含むことを特徴とするものである。

[0017] 本実施形態の製造方法においては、リチウムイオンを選択的に回収する前に、リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（以下、単に「原液」と称することがある。）と塩基との混合により、反応さ

せることで、原液に含まれるリチウム以外の元素を水酸化物とすることで容易に除去することができ、リチウムイオン抽出液（以下、単に「抽出液」と称することがある。）中に含まれる、回収対象となるリチウムイオンの含有量を向上させることができる。そして、リチウムイオン抽出液中のリチウムイオンの含有量の向上により、リチウムイオンを容易に選択的に回収することができ、不純物が少ない純度高い水酸化リチウムを容易に得ることが可能となる。

また、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置は、原液の種類を選ぶ必要なく、リチウムイオンを含有する水溶液であれば特に制限なくリチウムイオンを選択的に回収することが可能である。そのため、上記のリチウム以外の元素を水酸化物として除去することと組み合わせることで、より幅広い原液について、より容易に高純度の水酸化リチウムの製造をすることが可能となる。

[0018] 本実施形態の製造方法は、上記ｐＨ調整、すなわちリチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（原液）と、塩基と、の反応におけるｐＨ調整を、電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を用いて行うこと、具体的には反応槽に戻して行うこと、を含む。

電気化学装置により、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンは回収されるが、そのすべてが回収されることはなく、一部は残存することとなり、またリチウムイオンが回収された抽出液は、高ｐＨ（アルカリ性）を呈する。他方、原液と塩基との混合による反応により、当該原液に含まれるリチウム以外の元素を水酸化物とする場合、ｐＨ調整しながら行うことで、容易に当該水酸化物の除去が可能となるため、効率的に水酸化リチウムを製造することが可能となる。よって、リチウムイオンが回収された抽出液を、原液と塩基との混合により反応させる際のｐＨ調整に用いるために、反応槽に戻すことで、新たな薬剤を使用することなくｐＨ調整をすることができることから、薬剤の使用量を低減するとともに廃棄量を低減することができる。また

、水酸化物の除去が容易となり、かつ当該抽出液中に残存するリチウムイオンを回収することができるため、効率的に水酸化リチウムを製造することが可能となる。

[0019] このようにして、本実施形態の製造方法によれば、種類を選ぶ必要なく、リチウムイオンを含有する水溶液であれば特に制限なく原液として採用することができ、また当該原液からリチウムイオンを効率的に回収することにより、効率的に高純度の水酸化リチウムを製造することが可能となる。

[0020] （混合）

本実施形態の製造方法では、リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液と、塩基と、を反応槽中でｐＨ調整しながら混合し、反応させることで、リチウム以外の元素の水酸化物を形成する。ここで、「ｐＨ調整しながら混合」することについては、ｐＨ６以上１０以下に調整して混合する第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して混合する第二混合と、により行う。これにより、リチウム以外の元素の少なくとも一部を除去することができ、不純物の少ない、リチウムイオンを含むリチウムイオン抽出液を得ることができる。

[0021] リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（原液）は、本実施形態の製造方法により得られる水酸化リチウムの原料として扱われるものである。リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（原液）としては、例えば、リチウム二次電池の処理部材から抽出したリチウム含有処理水が挙げられる。

リチウム含有処理水としては、処理部材から抽出したものであれば特に制限はないが、例えば硫化物固体電解質を含有したリチウム二次電池の処理部材から抽出したもの、すなわち硫化物固体電解質を含むリチウム含有処理水が挙げられる。

[0022] また、リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（原液）としては、海水、塩湖かん水、鉱業廃水、地熱水等も挙げられる。本実施形態の製造方法においては、これらの水溶液を単独で、又は複数種

を組合せて用いることが可能である。

[0023] リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液（原液）に含まれる「リチウム以外の元素」としては、上記リチウム含有処理水、海水、塩湖かん水、鉱業廃水、地熱水等に含まれ得る元素が挙げられる。

典型的には、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等の第２族の元素（アルカリ土類金属）；マンガン、鉄、亜鉛等の第４～１２族の第４～５周期の遷移金属；鉛等の第１４族の元素等が挙げられる。原液は、これらの元素を単独で、又は複数種を組合せて含むものであってもよい。なお、上記の原液には、リチウム以外の元素として、ナトリウム、カリウム等の第１族の元素（アルカリ金属）、ホウ素等の第１３族の元素、塩素等のハロゲン元素等も含まれ得るが、これらの元素はリチウムと同様に水酸化物として原液から除去されることはない。

[0024] 上記原液と混合することで反応させる塩基としては、無機塩基、有機塩基が挙げられ、上記リチウム以外の元素を水酸化物として除去しやすく、より効率的に高純度の水酸化リチウムを得る観点から、無機塩基が好ましい。

無機塩基としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物等が好ましく挙げられる。より具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物が挙げられ、これらの中でも、アルカリ金属水酸化物が好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。また、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の炭化水素基を有する塩基（有機塩基の一種ともいえる。）も挙げられる。

[0025] 本実施形態の製造方法においては、上記原液と塩基とを混合することで反応させると、上記リチウム以外の元素の水酸化物、具体的には水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化マンガン、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化鉛等を除去することができる。

[0026] これらの水酸化物の除去は、上記原液となる水溶液と塩基との混合物のｐ

Ｈに影響されており、既述のように、電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を用いてｐＨ調整を行っている。既述のように、ｐＨの調整は２段階に分けることを要し、第一混合におけるｐＨ６以上１０以下への調整と、第二混合におけるｐＨ１２以上への調整を行う。

[0027] また、水酸化物の除去がｐＨに影響されることについて、水酸化物の除去にあたり、その種類に応じて適したｐＨは各々異なるものである。

例えば、上記の水酸化物のうち、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化鉛はｐＨ６以上１０以下で除去しやすく、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化マンガン、水酸化鉄、水酸化亜鉛はｐＨ１２以上で除去しやすい。すなわち、リチウム以外の元素について、ｐＨ６以上８以下であると鉄、亜鉛、鉛を除去しやすく、ｐＨ１２以上であるとカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、鉄、亜鉛を除去しやすい。また、水酸化鉄、水酸化亜鉛はいずれのｐＨ領域でも除去しやすい、すなわち、鉄、亜鉛はいずれのｐＨ領域であっても除去しやすい。本実施形態の製造方法では、上記のｐＨによる影響を考慮し、第一混合におけるｐＨ６以上１０以下への調整と、第二混合におけるｐＨ１２以上への調整と、を行うこととしている。

[0028] 原液と塩基との混合は、これら原液と塩基との混合物のｐＨをかえて２回に分けて行うことを要する。具体的には、ｐＨ６以上１０以下にｐＨ調整して行う第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して行う第二混合と、により行うことを要する。第一混合と第二混合とは、第一混合に次いで第二混合により行うことが好ましい。このように多段階にして反応させることにより、各段階で設定するｐＨ範囲において水酸化物として除去しやすい元素を除去できるため、水酸化物の除去を効率的に行うことができる。

[0029] 第一混合において調整するｐＨとしては６．５以上が好ましく、上限としては７．５以下が好ましく、特に７とすることが好ましい。なお、これらの混合物のｐＨは調整目標であり、実際の混合物のｐＨは調整目標を中心に上下に多少振れるため、混合物のｐＨは上記の調整目標のｐＨ±０．５の範囲

内にあればよい。例えば、ｐＨ７の場合、実際の混合物のｐＨは６．５以上７．５以下の範囲内にあることを意味し、当該範囲内であれば、原液から効率的に高純度の水酸化リチウムを製造するという発明の効果は得られる。

また、第二混合において調整するｐＨとしては、１２以上が好ましく、１２．５以上がより好ましく、１３．５以上が更に好ましく、上限は１４以下である。第二混合において調整するｐＨは高ければ高いほど好ましく、１４に調整することが特に好ましい。

[0030] ｐＨ調整の方法は、電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を用いていれば、特に制限はない。原液と塩基との混合により反応させると、塩基が消費されるため、反応が進むにつれてｐＨは下がる傾向にあるため、継続的に電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を供給しながらｐＨ調整を行ってもよいし、また断続的に行ってもよい。

[0031] 水酸化物の除去について、上記リチウム以外の元素の水酸化物は、原液と塩基との混合物には溶解せず、固形分として存在するため、当該固形分を分離して除去することができる。

リチウム以外の元素の水酸化物の分離は、例えば、吸引濾過等の各種濾過、デカンテーション等の、容易な処理によって行うことができる。また分離は、濾過、デカンテーションを組合せて行ってもよい。

[0032] （リチウムイオンを濃縮すること）

本実施形態の製造方法において、リチウムイオン抽出液を得ることにおいて、リチウムイオンを濃縮することを含むことが好ましい。リチウムイオンを濃縮することを含むことによって、より高純度な水酸化リチウムを効率よく製造することができる。濃縮により、リチウム以外の沈殿物が生じる場合には不純物除去の前処理に用いてもよい。

[0033] リチウムイオンを濃縮することは、水の蒸発、逆浸透膜を用いた水分除去、また吸着剤を用いてリチウムイオンを吸着する、等の方法により行うことができるが、吸着剤を用いてリチウムイオンを吸着することにより行うこと

が好ましい。吸着剤によりリチウムイオンを選択的に吸着し、次いで吸着剤に吸着させたリチウムイオンを脱着させることで、より容易にリチウムイオンを濃縮することができ、より高純度な水酸化リチウムを効率よく製造することができる。

吸着剤によるリチウムイオンの吸脱着は、具体的には、リチウムイオン抽出液と吸着剤とを接触させることで、抽出液に含まれるリチウムイオンを選択的に吸着剤に吸着させることで行い得る。次いで、当該吸着剤に吸着したリチウムイオンを酸等により脱着することで、リチウム以外の元素の含有量を低減した、リチウムイオンが濃縮された、リチウムイオン抽出液が得られる。

[0034] 吸着剤としては、例えば、チタン酸リチウム等の酸化チタン系吸着剤、マンガン酸リチウム等の酸化マンガン系吸着剤、アンチモン酸リチウム等の酸化アンチモン系吸着剤、含水酸化アルミニウム（$Al_2O_3 \cdot xH_2O$、$x>0$）、活性炭複合含水酸化アルミニウム等の酸化アルミニウム系吸着剤等の各種吸着剤、またイオン交換樹脂が好ましく挙げられ、これらを単独で、又は組み合わせて用いることができる。

より効率的にリチウムイオンを吸着することから、酸化マンガン系吸着剤が好ましい。また、イオン交換樹脂としては、弱酸性陽イオン交換樹脂、強酸性陽イオン交換樹脂等の陽イオン交換樹脂が好ましく、スルホン酸基を交換基として有する強酸性陽イオン交換樹脂がより好ましい。

[0035] 吸着剤からリチウムイオンの脱着に用いられる酸としては、例えば塩酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。

また、脱着に用いられる酸としては、後述する電気化学装置から発生するガス、好ましくは塩素を用いることができる。例えば、発生するガスが塩素である場合、当該発生した塩素を水素と反応させて生成させた塩化水素を水に溶解させて塩酸として脱着の際の無機酸として用いることができる。これにより、新たな塩酸等の無機酸を供給する必要がなくなるため、薬剤の使用量を低減することができ、廃棄量も低減することができ、より効率的に水酸

化リチウムの製造が可能となる。

[0036]（リチウムイオンの回収）

本実施形態の製造方法は、リチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンのみを回収液に回収することを含む。

「リチウムイオンのみを回収液に回収する」とは、回収されるイオンには実質的にリチウムイオン以外の他のイオンは含まれないことを意味し、当該他のイオンの含有量は最大１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは１質量％以下、特に好ましくは０．５質量％以下であることを意味する。

[0037] 本実施形態で用いられる回収液は、リチウムイオンを溶解できるものであれば特に限定されず、最終的に得るリチウムの形態により適宜選択することができる。例えば、回収液として好ましく用いられるのは、蒸留水、イオン交換水等の純水である。

本実施形態の製造方法において、回収液は純水、イオン交換水等の水として供給され、上記の原液と塩基との混合による反応、水酸化物の除去を経て得られるリチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンを移動させてリチウムイオンを回収することでリチウムイオンを含有する回収液（以下、単に「リチウムイオン含有回収液」と称することがある。）となる。次いで、リチウムイオン含有回収液から晶析等の処理により水酸化リチウムを生成した後、リチウムイオンを実質的に含まない回収液となる。リチウムイオンを実質的に含まない回収液は、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収したリチウムイオン含有回収液から、リチウムイオンを晶析により除去したものであり、リチウムイオンを実質的に含まない回収液といえるものである。

[0038] リチウムイオン抽出液には、リチウムイオンの他、上記第一混合、第二混合等の混合による反応では除去されなかった原液に含まれる「リチウム以外の元素」、また塩素等の陰イオンが含まれている。電気化学装置を用いるこ

とでリチウムイオンのみが回収液に回収されることとなるが、当該回収と同時に、抽出液に含まれる塩素等はガスとして副生する。また、塩素以外のガスとして、酸素、水素等も副生し得る。電気化学装置より発生するガスの中でも、塩素は好ましい。ガスとして塩素が発生すると、既述のように、これを水素と反応させて塩酸とし、吸着剤からの着脱において用いられる酸として利用することができるからである。

また、リチウムイオンの回収により、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収した後のリチウムイオン抽出液には、上記第一混合、第二混合等の混合による反応では除去されなかった原液に含まれる「リチウム以外の元素」等が含まれており、ｐＨ１２～１４程度の高ｐＨを有する液となる。このリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液は、既述のように、原液と塩基との混合による反応におけるｐＨ調整に用いられる。

[0039] （Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置）

本実施形態の製造方法において、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収液に回収する際に、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置が用いられる。

Ｌｉ選択透過膜は、リチウムイオン抽出液中のリチウムイオンを回収液に移動させる機能を有する膜であり、通常抽出液と回収液とを仕切るようにして設けられる。

[0040] Ｌｉ選択透過膜は、特に高いイオン伝導率を有する超Ｌｉイオン伝導体（イオン伝導体）で構成されたＬｉ選択透過膜本体と、その抽出液側に薄層として形成されたＬｉ吸着層で構成されることが好ましい。

Ｌｉ選択透過膜本体として、超Ｌｉイオン伝導体を用いると、電極間に流れるリチウムイオンのイオン電流を大きくすることによって、リチウムの回収効率を高めることができる。ここで、水溶液中に含まれるリチウムイオンは、周りに水分子を配位したリチウム水和イオンとして存在する。よって、イオン電流を更に高めるためには、Ｌｉ選択透過膜の表面（Ｌｉ選択透過膜と抽出液との間の界面）にて水分子を除去しやすい状況を実現することが有

効である。

このため、Ｌｉ選択透過膜の表面には、リチウムイオン抽出液中のリチウムイオン（水和物を除く）を吸着するＬｉ吸着層が形成されていることが好ましい。すなわち、Ｌｉ選択透過膜は、表面Ｌｉ吸着処理されたものであることが好ましい。Ｌｉ吸着層としては、後述するように、Ｌｉ選択透過膜を構成する材料の表面を改質することによって形成されるものが好ましく挙げられる。

[0041] Ｌｉ選択透過膜本体を構成する材料としては、例えば以下のリチウムを含む酸化物、酸窒化物等が好ましく挙げられる。すなわち、Ｌｉ選択透過膜は、好ましくは以下のリチウムを含む酸化物、酸窒化物等を含有する。

リチウムを含む酸化物としては、例えばチタン酸リチウムランタン：（Li_x，La_y）TiO_z（ここで、ｘ＝３ａ－２ｂ、ｙ＝２／３－ａ、ｚ＝３－ｂ、０＜ａ≦１／６、０≦ｂ≦０．０６、ｘ＞０）（以下、「ＬＬＴＯ」とも称する。）、ジルコン酸リチウムランタン：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（以下、「ＬＬＺＯ」とも称する。）、ニオブ酸リチウムランタン：$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、タンタル酸リチウムランタン：$Li_5La_3Ta_2O_{12}$等が挙げられ、ＬＬＴＯとしては更に具体的には$Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$（ａ≒０．１、ｂ≒０）を用いることができる。

[0042] これらの材料は、例えば、この材料で構成された粒子を焼結助剤等と混合して高温（１０００℃以上）で焼結した焼結体として得ることができる。この場合には、Ｌｉ選択透過膜の表面は、ＬＬＴＯで構成された微細粒子が結合（焼結）された多孔質として構成することもできるため、Ｌｉ選択透過膜本体の表面の実効的な面積を高くすることができる。ＬＬＴＯに限らず、他のリチウムを含む酸化物、また後述する酸窒化物についても同様である。

[0043] Ｌｉ選択透過膜本体を構成する材料として用いることができる超Ｌｉイオン伝導体としては、Ｌｉを含む酸化物として、上記のＬＬＴＯ、ＬＬＺＯ等の他に、例えば、Ｌｉ置換型ＮＡＳＩＣＯＮ（Ｎａ Ｓｕｐｅｒ Ｉｏｎｉｃ Ｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）型結晶である$Li_{1+x+y}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}$

$Si_yP_{3-y}O_{12}$（ここで、0≦x≦0．6、0≦y≦0．6）（Li_2O－Al_2O_3－SiO_2－P_2O_5－TiO_2－GeO_2系、以下「ＬＡＳｉＰＴｉＧｅＯ」とも称する。）等も挙げられる。

[0044] また、リチウムを含む酸窒化物としては、リン酸リチウムオキシナイト（Li_3PON、以下「ＬｉＰＯＮ」とも称する。）、ＬＬＴＯの窒化物（ＬＬＴＯＮ）、ＬＬＺＯの窒化物（ＬＬＺＯＮ）、ＬＡＳｉＰＴｉＧｅＯの窒化物（ＬＡＳｉＰＴｉＧｅＯＮ）等が好ましく挙げられる。

[0045] 上記のリチウムを含む酸化物、酸窒化物等の超Ｌｉイオン伝導体は、その構成元素の一つにリチウムを含み、結晶外のリチウムイオンが結晶中のリチウムサイト間を移動することによって、イオン伝導性が発現する。リチウムイオンはＬｉ選択透過膜本体を流れるが、ナトリウムイオンはＬｉ選択透過膜内を流れることができない。この際、結晶内を伝導するのはリチウムイオン（Li^+）であり、リチウムイオンとともに抽出液中に存在するリチウムの水和物イオンはＬｉサイトには入れないため、結晶中を伝導しない。この点については、ＷＯ２０１５／０２０１２１号に記載のＬｉ選択透過膜と同じである。

[0046] ここで、Ｌｉ吸着層によって特にリチウムイオンのみを多くＬｉ選択透過膜本体の表面に吸着させれば、吸着時にリチウム水和イオンの水分子が除去され、リチウムイオンのみになるため、Ｌｉ選択透過膜本体における抽出液側（一方の主面側）から回収液側（他方の主面側）へのリチウムイオンの伝導効率（Ｌｉ選択透過膜本体を流れるイオン電流）を大きくすることができる。

[0047] Ｌｉ選択透過膜は、陽極、陰極が接合されていることが好ましく、Ｌｉ選択透過膜の抽出液側（一方の主面）に陽極が、回収液側（他方の主面）に陰極が接合されることが好ましい。この構成によって、Ｌｉ選択透過膜の抽出液側の一方の主面、回収液側の他方の主面は、それぞれ一定の正電位、負電位に保たれる。

陽極、陰極の材料としては、抽出液、回収液中において電気化学反応を生

じない金属材料をそれぞれ適宜用いることができる。このような金属材料としては、例えば、ＳＵＳ、Ｔｉ、Ｔｉ－Ｉｒ合金等を用いることができる。

[0048] Ｌｉ選択透過膜として用いられる上記の材料は固体であるが、結晶中を自由電子に近い形でリチウムイオンが流れることによって、導電性を示すことが知られている。このため、陽極を正電位、陰極を負電位とした場合には、陽極側の抽出液中のリチウムイオン（正イオン）のうち、Ｌｉ選択透過膜の陰極側に到達したものが、Ｌｉ選択透過膜の陽極側（抽出液）から陰極側（回収液）に向かってイオン伝導によって流れる。Ｌｉ選択透過膜の陰極側に到達したリチウムイオンは、回収液中に回収される。このため、所定時間経過後には、抽出液中のリチウムイオン濃度は低下し、回収液中のリチウムイオン濃度が増大する。

[0049] Ｌｉ吸着層は、このＬｉ選択透過膜本体に対して化学処理を行うことによってＬｉ選択透過膜本体の表面に薄層として形成される。具体的には、上記のＬｉ選択透過膜本体（例えば、ＬＬＴＯ）の一方の主面に対して酸処理、例えばこの面を塩酸や硝酸に５日間曝すことによって、形成される。この処理によって、Ｌｉ選択透過膜本体（例えば、ＬＬＴＯ）における構成元素のうち特に酸化されやすいリチウムが酸の中の水素で置換された$H_{0.29}La_{0.57}TiO_3$に近い組成の物質層（ＨＬＴＯ）が形成されるものと推定される。ここで、表面の薄層（ＨＬＴＯ）の形成は、ＷＯ２０１７／１３１０５１号におけるＸ線回折結果より、Ｌｉ選択透過膜本体（例えばＬＬＴＯ）とは異なるピークを有するものが存在していることから裏付けられるものである。

[0050] ＨＬＴＯにおけるＨサイトは、本来はリチウムが入るサイトであったためにＨは特にリチウムイオンに置換されやすく、かつ他のイオン（ナトリウムイオン等）には置換されにくい。このため、ＨＬＴＯはＬｉ吸着層として機能する。また、ＨＬＴＯは酸との反応によって生じるため、Ｌｉ選択透過膜本体の最表面にのみ形成される。

[0051] 本実施形態の製造方法で用いられる、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置は、Ｌｉ選択透過膜を備えていれば、他の構成については特に制限はない

。図１及び２には、本実施形態の製造方法において用いられる電気化学装置の好ましい一態様が記載されている。本実施形態の製造方法で用いられる電気化学装置は、水酸化リチウムの製造効率を向上させる観点から、例えば図１及び２に示される構成を有することが好ましい。

[0052] Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置としては、少なくともＬｉ選択透過膜２０ｃを備えるＬｉイオン回収槽２０、回収液貯留槽２１を有していることが好ましく、Ｌｉイオン回収槽２０は、リチウムイオン抽出液を貯蔵する抽出液槽２０ａ、回収液を貯蔵する回収液槽２０ｂを有しており、Ｌｉ選択透過膜２０ｃにより仕切られる、という構成を有している。

[0053] 回収液貯留槽２１は新たに供給される純水、晶析装置２２より排出される濾液Ｃ等の回収液の受け入れに用いられる他、例えばＬｉイオン回収槽２０で抽出液より回収されるリチウムイオンの回収液中の濃度が一定濃度まで上昇するまで、回収液槽２０ｂと回収液貯留槽２１との間で回収液を循環させるようなバッチ式の運転を行う、装置の立上げ時の回収液の循環、必要に応じた加熱を行う、回収液を一度貯留するといった多様な運転を行いやすくなる。

回収液貯留槽２１について、多様な運転に対応する観点から、二槽構成として、うち一槽は回収液貯留槽との間で回収液を循環させるための槽として用い、他の一槽は新たな回収液を受け入れるための槽として使い分けることもできる。

[0054] 回収液貯留槽２１は、回収液の温度を調節する温度調節手段２１ａを有していることが好ましい。温度調節手段２１ａを有することで、Ｌｉイオン回収槽２０内の温度を必要に応じて調節してリチウムイオンの回収の促進を図ることができ、また抽出液からリチウムイオンを回収したリチウムイオン含有回収液から水酸化リチウムを製造する際に必要に応じて加熱するといった運転に対応することができる。

[0055] Ｌｉイオン回収槽２０において、リチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液$Ａ_2$は、上記の原液と塩基との混合による反応におけるｐＨ調整に

用いられるため、Ｌｉイオン回収槽２０の抽出液槽２０ａには排出口が設けられている。抽出液槽２０ａの排出口から排出されたリチウムイオン抽出液$Ａ_2$は、反応槽１０に戻される。

また、吸脱着装置１１が採用される場合、脱着剤に吸着されたリチウムイオンの脱着に、好ましくはリチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収する際に発生する塩素を用いるため、Ｌｉイオン回収槽２０の抽出液槽２０ａには塩素の排出口も設けられている。

[0056] 図示されていないが、多様な運転に対応するため、例えば抽出液を貯留する抽出液貯留槽、抽出液をＬｉイオン回収槽２０内の抽出液槽２０ａに送液するためのポンプを有してもよい。

[0057] （回収のための諸条件）

リチウムイオン抽出液から回収液にリチウムイオンのみを回収するにあたり、回収液を加熱することが好ましい。加熱することにより、リチウムイオンの回収が促進され、より効率的に水酸化リチウムを製造することができる。

回収液の調整温度は、好ましくは５０℃以上、より好ましくは６０℃以上、更に好ましくは７０℃以上、より更に好ましくは８０℃以上であり、上限として好ましくは１００℃以下、より好ましくは９５℃以下、更に好ましくは９０℃以下である。ここで、回収液の調整温度は調整する際の温度の設定値を意味し、実際の回収液等の温度は当該設定値を中心に上下にぶれる場合があるため、現実の回収液の温度として±２．０℃未満まで含まれるものとする。また、後述する抽出液の温度についても同様である。

[0058] 上記温度に調整すると、リチウムイオンの回収が促進されるほか、回収液の温度上昇によりリチウムイオンの溶解度が高まるため、その高まった分だけ抽出液からリチウムイオンが供給されることで、リチウムイオンをより多量に回収することができる。また、抽出液からリチウムイオンを回収したリチウムイオン含有回収液から水酸化リチウムを分離、好ましくは晶析により分離して製造する場合、加温された回収液を晶析させることにより、エネル

ギー消費量を抑えながら水酸化リチウムを製造することも可能となる。

[0059] 本実施形態において、抽出液をｐＨ調整してもよい。ｐＨ調整することにより、効率的にリチウムイオンを回収することができる。この場合、ｐＨを１２以上１４以下の範囲内に調節することが好ましい。なお、ｐＨを１２以上１４以下とするのは調節目標であり、本実施形態においては、ｐＨ１２以上１４以下について、抽出液のｐＨとしては、ｐＨの１２には１１．５以上１２．５未満の値、ｐＨの１４には１３．５以上１４．５未満の値が含まれるものとし、実質的には１１．５以上１４．５未満までの範囲であることを意味する。

[0060] 本実施形態において抽出液のｐＨ調整をする場合、その手段については特に制限はないが、例えば抽出液にアルカリ性水溶液を添加する方法により行えばよい。また、抽出液のｐＨ調整は回収液にリチウムイオンを回収する際に行ってもよい、すなわち抽出液のｐＨ調整をしながら回収液にリチウムイオンを回収してもよいし、また回収液にリチウムイオンを回収する前に、事前に行ってもよい。

[0061] 抽出液のｐＨ調整するために使用されるアルカリ性水溶液のアルカリ成分としては、例えば、上記の原液との反応に用いられ得るものとして例示した塩基が好ましく挙げられる。中でも、リチウムイオン抽出液のｐＨを速やかに調整できるという観点から、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0062] また、抽出液は、回収液と同様に温度を調節してもよい、具体的には加熱してもよい。これにより、回収液の温度も調節しやすくなり、高効率でリチウムイオンを回収できるようになる。抽出液の温度を調節する場合、その調節温度は、上記回収液の温度の調節範囲内とすればよい。

[0063] （水酸化リチウムを分離すること）

本実施形態の水酸化リチウムの製造方法は、回収液から水酸化リチウムを製造する方法として、回収液から水酸化リチウムを分離することを含むことが好ましい。具体的には、本実施形態の製造方法では、上記の回収液にリチウムイオンのみを回収することの後、抽出液からリチウムイオンのみを回収

して得られるリチウムイオンを含有する回収液（リチウムイオン含有回収液）から水酸化リチウムを分離する。これにより、加熱濃縮等の脱水工程を要することなく水酸化リチウムが得られるため、脱水工程等にかかるエネルギー消費量を低減することができ、より効率的にリチウム源を得ることが可能となる。

分離の方法としては、リチウムイオン含有回収液から水酸化リチウムが得られれば特に制限はなく、例えば冷却晶析、蒸発晶析等の晶析による方法が好ましく挙げられる。

[0064]（冷却晶析）

冷却晶析は、晶析の前段階で回収液を加温することで、回収液中のリチウムイオン含有量を増加させ、かつ温度差をかせぐことにより、より効率的にリチウムイオンを回収することができる。冷却晶析の場合、その具体的方法については通常の冷却晶析の手法により行っていれば特に制限はなく、例えばリチウムイオン含有回収液に、不活性ガスを吹き込んで陽圧を保持しながら行うことが好ましい。不活性ガスの吹込みにより、炭酸リチウムの生成（以下、単に「炭酸化」と称することがある。）を抑制することができ、冷却晶析による水酸化リチウムの生成がより促進するため、より効率的に高純度の水酸化リチウムを製造できる。

[0065] 晶析の前段階で回収液を加温する場合、加温温度は、好ましくは５０℃以上、より好ましくは６０℃以上であり、上限として好ましくは８０℃以下である。加温温度が上記範囲内であると、より効率的に冷却晶析を行うことができる。

[0066] 陽圧の圧力については特に制限はなく、通常ゲージ圧として０．１～３０ｋＰａ程度としておけばよく、より効率的に冷凍晶析を行う観点から好ましくは０．５～１０ｋＰａである。

不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等を用いればよい。陽圧下で冷却晶析が行われるよう、陽圧は不活性ガスの供給と排気とを調整して行えばよい。炭酸化を抑制する観点から、一酸化炭素、二酸化炭素、また炭化

水素の濃度が１０ｐｐｍ以下であれば、酸素を含むガスであってもよい。より純度が高い水酸化リチウムを得るためには１ｐｐｍ以下が好ましく、０．１ｐｐｍがより好ましい。

[0067] 冷却晶析の場合、より効率的に冷却晶析を行う観点から、４０℃以下に調節しながら行うことが好ましい。これと同様の観点から、晶析の温度は好ましくは３５℃以下、より好ましくは３０℃以下、更に好ましくは２５℃以下である。下限については特に制限はないが、０℃超としておけばよく、好ましくは３℃以上である。

[0068] 本実施形態の製造方法において、晶析として冷却晶析を採用する場合、必要に応じてリチウムイオン含有回収液を冷却することを含んでもよい。冷却することを含むことで、リチウムイオン含有回収液の温度を積極的に上記の好ましい温度に調節することができるため、より効率的に冷却晶析を行うことが可能となる。よって、より効率的に晶析を行う観点から、リチウムイオン含有回収液を冷却すること、に次いで晶析することを行うことが好ましい。

リチウムイオン含有回収液を冷却する方式としては、空冷方式、水冷方式のいずれを採用してもよく、採用する方式に応じた冷却器を用いればよい。

[0069] （蒸発晶析）

蒸発晶析では、晶析の前段階で回収液が加温されているため、蒸発に要するエネルギーを抑えることができる。蒸発晶析の場合、その具体的方法については通常の蒸発晶析の手法により行っていれば特に制限はなく、例えば温度を好ましくは８０℃以上１００℃以下に調節しながら行うことが好ましい。より効率的に蒸発晶析を行う観点から、調節温度は、より好ましくは８５℃以上、更に好ましくは９０℃以上である。

[0070] より効率的に蒸発晶析を行う観点から、蒸発晶析は減圧雰囲気下で行われることが好ましい。減圧とすることにより、系内で発生した水蒸気を排出することができ、これを濾液又は回収液に加えて回収することができる。

[0071] 減圧する場合、その圧力については特に制限はなく、通常真空圧として０

．０５～１０ｋＰａ程度としておけばよく、より効率的に蒸発晶析を行う観点から好ましくは０．１～５ｋＰａ、より好ましくは０．２～１ｋＰａである。

また、蒸発晶析は、不活性ガスを供給しながら行ってもよく、この場合の不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等を用いればよい。炭酸化を抑制する観点から、一酸化炭素、二酸化炭素、また炭化水素の濃度が１０ｐｐｍ以下であれば、酸素を含むガスであってもよい。より純度が高い水酸化リチウムを得るためには１ｐｐｍ以下が好ましく、０．１ｐｐｍがより好ましい。

[0072] 本実施形態の製造方法において上記晶析を行う場合、晶析により生じた濾液を、回収液に加えることができる。回収液からリチウムイオンを水酸化リチウム無水物や水酸化リチウム水和物として回収するため、回収液の水を補充するために加えるものである。濾液を回収液に加えて再利用することにより、回収液として供給する新たな純水の使用量を低減することができるため、より効率的に水酸化リチウムを製造することができる。なお、濾液を加える回収液は、抽出液からリチウムイオンを移動させるために用いられる回収液であり、リチウムイオン含有回収液ではない。

本実施形態においては、さらに、冷却晶析の排熱、蒸発晶析で生じる余剰熱を回収液の加熱に利用し得る熱交換器を設けることができる。これにより、熱効率をより高めることができる。

[0073] 蒸発晶析を採用する場合、蒸発晶析で生じた純水は、濾液又は回収液に加えて再利用しやすく、新たな純水の使用量を低減することができる。更に、新たに純水を供給する場合に比べて、当該新たな純水より高い温度の濾液を再利用できる場合があるため、熱エネルギーの点でもより効率的に水酸化リチウムを製造することが可能となる。

また、冷却晶析の場合も濾液が生じる。当該濾液はリチウムイオン含有回収液から水酸化リチウムを晶析させたものであるため、リチウムイオンが除去された、リチウムイオンを実質的に含まない回収液といえるが、回収液に

含まれるリチウムイオンが含まれる場合がある。よって、この場合は、濾液は純水とはいえないものとなり得るが、回収液に加えて再利用することは可能であり、新たな純水の使用量を低減することができるので、より効率的に水酸化リチウムを製造することが可能となる。このように、晶析として冷却晶析、蒸発晶析のいずれを採用した場合であっても、晶析で生じた濾液を回収液に加えることで、再利用することが可能である。

[0074] 濾液を回収液に加える場合、当該濾液を必要に応じて加熱してもよい。本実施形態の製造方法において、濾液を加熱して回収液に加えることで、回収液の温度を上昇させることができ、抽出液から回収液へのリチウムイオンの移動を促進させ、回収液にリチウムイオンを回収しやすくなるため、より効率的に水酸化リチウムを製造することができる。濾液を加熱する場合、回収液の温度が所望の温度となるように加熱すればよい。また、濾液の加熱には、上記回収液の加熱に用い得る熱源である、冷却晶析の排熱、蒸発晶析で生じる余剰熱を用いることが可能である。

[0075] 濾液を回収液に加える場合、上記のように濾液中にリチウムイオンが含まれる場合があるものの、リチウムイオン以外の不純物は、選択透過膜により除かれているため、別途の不純物除去を行わなくても濾液の再利用が可能である。

[0076] 回収液から水酸化リチウムを得る場合、晶析して得られる水酸化リチウムは、通常一水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）である。本実施形態の製造方法においては固液分離等により水酸化リチウムを濾液と分離して、得られた水酸化リチウムは、用途に応じてそのまま使用することができ、またさらに脱水して使用することもできる。

水酸化リチウムの一水和物を脱水する場合、例えば加熱、減圧等の通常行われる乾燥により行えばよい。

[0077]（水酸化リチウム製造装置）

図１及び２は、本実施形態の水酸化リチウムの製造方法を行い得る水酸化リチウム製造装置の典型的な一態様を示すフロー図である。いずれの図も回

収液から水酸化リチウムを分離する際に晶析を採用することを想定したものであり、図１は冷却晶析を採用する場合、図２は蒸発晶析を採用する場合のフロー図である。

[0078] 図１に示される水酸化リチウム製造装置は、原液と塩基との混合を行い反応させる反応槽１０、リチウムイオンを回収するＬｉイオン回収槽２０、Ｌｉイオン回収槽２０でリチウムイオンを回収した回収液（リチウムイオン含有回収液$Ｂ_2$）から水酸化リチウムを分離する分離装置として晶析装置２２を有し、その他、必要に応じて採用する吸着剤による吸脱着装置１１、吸脱着装置１１に供給する塩酸を調製する塩酸調製槽１２、回収液を貯留する回収液貯留槽２１、熱交換器２３ａ、２３ｂ及び２３ｃ、並びに乾燥装置２４を有している。

[0079] 既述のようにＬｉイオン回収槽１０は抽出液$Ａ_1$を貯蔵する抽出液槽２０ａ、回収液Ｂを貯蔵する回収液槽２０ｂ及びＬｉ選択透過膜２０ｃを備え、抽出液槽２０ａと回収液相２０ｂとはＬｉ選択透過膜２０ｃにより仕切られている。Ｌｉ選択透過膜２０ｃは、一方の主面側（抽出液$Ａ_1$側）に第一電極２０ｄ（陽極）、他方の主面側（回収液Ｂ側）に第二電極２０ｅ（陰極）を備えており、回収液貯留槽２１は回収液の温度を調節し得る温度調節手段２１ａを備えている。また、リチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液Ａ２を、抽出液槽２０ａから反応槽１０に戻すための配管が設けられている。

[0080] 図２に示される水酸化リチウム製造装置は、図１に示される製造装置と同様に、反応槽１０、吸脱着装置１１、塩酸調製槽１２、Ｌｉイオン回収槽２０、回収液を貯留する回収液貯留槽２１、晶析装置２２、熱交換器２３ａ、２３ｂ及び２３ｃ、並びに乾燥装置２４を有している。Ｌｉイオン回収槽２０は抽出液槽２０ａ、回収液槽２０ｂ及びＬｉ選択透過膜２０ｃを備えており、Ｌｉ選択透過膜２０ｃは、一方の主面側（抽出液$Ａ_1$側）に第一電極２０ｄ（陽極）、他方の主面側（回収液Ｂ側）に第二電極２０ｅ（陰極）を備えている。

[0081] 図２に示される製造装置は、晶析装置２２が蒸発晶析を採用することから、当該晶析装置２２から発生する蒸気を減圧して得られる蒸留水を回収液とする回収ラインが設けられている点で図１の製造装置とは相違する。なお、図１及び図２のＬｉイオン回収槽２０では、水の電気分解により抽出液槽２０ａ、回収液槽２０ｂでそれぞれ酸素、水素が生じ得るため、これらを排気、回収できる配管等を備えることが好ましい。

[0082] 反応槽１０は、原液と塩基との混合が行われる槽であり、原液と塩基との反応を促進させるために、撹拌機が設けられていることが好ましい。本反応により生成する水酸化物の除去は、既述のように吸引濾過等の各種濾過、デカンテーションにより行うことができ、例えば反応槽１０と吸脱着装置１１との間に、濾過設備、デカンテーション用の槽が設けられていてもよい。また、反応槽１０には、本反応により生成する水酸化物を排出するための排出口が設けられていてもよい。

[0083] 図１及び２では、反応槽１０において、原液と塩基とを混合することにより反応させて、水酸化物を除去して得られるリチウムイオン抽出液A_0は吸脱着装置１１に供給され、抽出液A_0に含まれるリチウムイオンを吸着し、吸着剤に吸着されたリチウムイオンを脱着した抽出液A_0’が、Ｌｉイオン回収槽２０の抽出液槽２０ａに供給される。吸脱着装置１１が設置されない場合は、反応槽１０から排出されるリチウムイオン抽出液A_0がそのまま抽出液槽２０ａに供給される。

[0084] 反応槽１０における原液と塩基との混合による反応は、ｐＨ調整しながら行われる。ｐＨ調整には、既述のように、好ましくはＬｉ選択透過膜２０ｃを備えるＬｉイオン回収槽２０、回収液貯留槽２１を少なくとも有する電気化学装置より、リチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液A_2が用いられる。そのため、電気化学装置、より具体的には抽出液槽２０ａから反応槽１０に抽出液A_2を送液するための配管が設けられている。

抽出液A_2の送液のため、ポンプが設けられていてもよく、また一旦抽出液A_2を貯留する貯留槽が設けられていてもよい。

[0085] 吸脱着装置１１が採用される場合、既述のように、脱着剤に吸着されたリチウムイオンの脱着に、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収する際に発生する塩素を用いることが好ましい。

Ｌｉイオン回収槽２０においてリチウムイオン抽出液からリチウムイオンが回収される際、抽出液に含まれる塩素が副生物として発生する。発生した塩素$Ｄ_1$は、塩酸調製槽１２において塩酸$Ｄ_2$とし、吸着脱装置１１において、吸着剤に吸着したリチウムイオンを当該吸着剤から脱着する際の無機酸として用いればよい。また、塩酸調製槽１２で調製した塩酸を一旦貯留するため、貯留槽を設けてもよい。

[0086] Ｌｉイオン回収槽２０において、抽出液$Ａ_1$に含まれるリチウムイオンは、Ｌｉ選択透過膜２０ｃを用いて抽出液$Ａ_1$から回収液$Ｂ_1$に移動させて回収液$Ｂ_1$に回収され、回収液$Ｂ_1$は、回収液貯留槽２１を経由して、リチウムイオン含有回収液$Ｂ_2$として晶析装置２２に供給される。

図１及び図２の製造装置では、リチウムイオン含有回収液$Ｂ_2$を所定の温度まで加温する熱交換機２３ａが設けられる。熱交換器２３ａには、図１に示されるように媒体を用いたシェルチューブ式熱交換器の他、電気、熱媒体等によるジャケットタイプ、ヒータータイプ等の熱交換器を採用できる。その熱源としては、冷却晶析の排熱、蒸発晶析で生じる余剰熱等を用いることが可能である。また、後述する熱交換器２３ｂ及び２３ｃも同様である。

[0087] 図１の製造装置では、晶析装置２２において晶析した水酸化リチウムと晶析により生じた濾液は、固液分離等により分離され、水酸化リチウムは更に乾燥装置２４にて乾燥して、水酸化リチウム一水和物（$ＬｉＯＨ・Ｈ_2Ｏ$）が製品として抜き出される。また、濾液Ｃは必要に応じて新たに供給される純水とともに熱交換器２３ｂで必要に応じて加熱した後、実質的にリチウムイオンを含まない回収液$Ｂ_0$として回収液貯留槽２１を経由して、必要に応じて熱交換器２３ｃで加熱した後、Ｌｉイオン回収槽２０の回収液槽２０ｂに供給される。なお、回収液$Ｂ_0$が実質的にリチウムイオンを含まないとは、濾液Ｃを含まなければ純水等の水が回収液$Ｂ_0$となるため全く含まないものであり

、また、濾液Ｃを含む場合、濾液Ｃにはリチウムイオンが含まれる可能性はあるものの、回収液槽２０ｂに貯蔵される回収液$Ｂ_1$、晶析装置１２に供給されるリチウムイオン含有回収液$Ｂ_2$とから水酸化リチウムを晶析してリチウムイオンを除去したものであるため、これらの回収液$Ｂ_1$及び$Ｂ_2$と比べてリチウムイオンの含有量は少ないこと、を含む意味である。

また、図２の製造装置では、蒸発晶析が採用されるため晶析装置２２から蒸気を減圧等により排出し、冷却した蒸留水を濾液Ｃとして回収するとともに、図１の製造装置と同様に晶析した水酸化リチウムと液状の濾液が生じるため、液状の濾液も濾液Ｃとして回収される。

[0088] Ｌｉイオン回収槽２０は、一つの槽においてＬｉ選択透過膜２０ｃにより仕切られて抽出液槽２０ａ及び回収液槽２０ｂの槽に分かれた形態であってもよいし、抽出液槽２０ａ及び回収液槽２０ｂの二つの槽がＬｉ選択透過膜２０ｃを介して連結した形態であってもよい。

[0089] 図１の製造装置において、温度の調節は、回収液槽２０ｂにおける回収液の温度となる。回収液槽２０ｂにおける回収液$Ｂ_1$の温度を調節するためには、回収液$Ｂ_0$を回収液槽２０ｂに供給する前に熱交換器２３ｂ及び２３ｃの少なくとも一方を用いてもよいし、また回収液貯留槽２１に設けられる温度調節手段２１ａを用いてもよい。例えば、製造装置が温度調節手段２１ａを有しない場合は、熱交換器２３ｂ及び２３ｃの少なくとも一方の出口における回収液$Ｂ_0$の温度を所定の温度より高めとなるように加熱して、回収液槽２０ｂにおける回収液の温度を当該所定の温度に調節すればよい。また、温度調節手段２１ａを有し、使用する場合は、熱交換器２３ｂの出口における回収液$Ｂ_0$の温度は当該所定の温度まで加熱しなくてもよい。回収液貯留槽２１における温度調節手段２１ａに相当する温度調節手段が回収液槽２０ｂに設けられてもよい。

[0090] より確実かつ安定的に回収液を所定の温度に調節する観点から、図１に示されるように熱交換器２３ｂとともに温度調節手段２１ａを備えることが好ましい。

また、熱交換器２３ｃについては、回収液$Ｂ_0$の加熱に加えて、例えば回収液$Ｂ_1$に含まれるリチウムイオンの濃度が一定濃度まで上昇するまで、回収液槽２０ｂと回収液貯留槽２１との間で回収液を循環させるようなバッチ式の運転を行う場合に、回収液槽２０ｂにおける回収液の温度を所定の温度に調節する際に、設けておくと有用である。

[0091] また、上記のように抽出液の温度を調節することも可能であり、これに対応した温度加熱手段を有してもよい（図示なし）。この場合、回収液と同様に、抽出液貯留槽及び熱交換器を設けて、抽出液槽２０ａと当該貯留槽とを循環させながら熱交換器で加熱することができる。また、抽出液貯留槽に熱交換器を設けて加熱してもよいし、抽出液槽２０ａに熱交換器を設けてもよい。

[0092] 製造装置は、回収液貯留槽２１を備えていることが好ましい。

回収液貯留槽２１を備えることにより、上記のような回収液$Ｂ_1$に含まれるリチウムイオンの濃度が一定濃度まで上昇するまで、回収液槽２０ｂと回収液貯留槽２１との間で回収液を循環させるようなバッチ式の運転を行いやすくなり、また製造装置の立上げ時の回収液の循環及び加熱を行う、濾液を回収液として回収液槽に供給する際に一度貯留するといった多様な運転が可能となる。また、熱交換器２３ｃ、温度調節手段２１ａとの組合せにより、上記バッチ式の運転、製造装置の立上げ時の循環の際の回収液の加熱を行いやすく、より確実かつ安定的に回収液を所定の温度に調節することが可能となる。

[0093] 温度調節手段２１ａは回収液の温度を調節できる手段であれば特に限定されず、例えば熱交換器であってもよいし、回収液貯留槽２１を全体的に加熱する空調装置のような形態であってもよい。熱交換器を採用する場合、その形式については特に制限はなく、使用態様に応じて適宜選択すればよく、上記の熱交換器２２ａ～ｃと同様に、例えば媒体を用いたシェルチューブ式熱交換器、電気、熱媒体等によるジャケットタイプ、ヒータータイプ等の熱交換器を採用できる。なお、加熱する場合、その熱源としては、冷却晶析の排

熱、蒸発晶析で生じる余剰熱等を用いることが可能である。

[0094] リチウムイオン含有回収液B_2から水酸化リチウムを分離する際に晶析を採用する場合、晶析装置２２が好ましく採用される。晶析装置２２は、Ｌｉイオン回収槽２０においてリチウムイオンを回収した回収液（リチウムイオン含有回収液）から水酸化リチウムを晶析させるために設けられる装置である。晶析は、例えば上記の回収液B_1に含まれるリチウムイオンの濃度が一定濃度まで上昇するまで、回収液槽２０ｂと回収液貯留槽２１との間で回収液を循環させるようなバッチ式の運転の場合は、一定濃度まで上昇した後、その一部又は全部の回収液B_1を、リチウムイオン含有回収液B_2として抜き出し、晶析装置２２に送液して行えばよい。

[0095] 晶析装置２２は、上記のように、晶析としては冷却晶析、蒸発晶析等が採用されるため、晶析の形態に応じて適した装置を採用すればよく、市販の晶析装置を用いてもよい。

また、晶析装置２２には、必要に応じて固液分離機器等の、晶析した水酸化リチウムと濾液とを分離する装置が備えられていてもよい。

[0096] 晶析として冷却晶析が採用される場合、図１の製造装置のように、陽圧の保持を不活性ガスの供給及び排気により行うための、不活性ガスの供給ライン、晶析装置２２内の圧力に応じて排気する圧力制御弁及び排気ラインが設けられていてもよい。

また、晶析として蒸発晶析が採用される場合、図２の製造装置のように、蒸発晶析を採用する場合は装置内で発生した濾液を水蒸気として排出するための減圧装置が備えられていてもよく、また水蒸気となって排出された濾液を冷却して液状の濾液、すなわち蒸留水とする冷却装置が備えられていてもよい。

[0097] 乾燥装置２４は、晶析装置２２において晶析した水酸化リチウムと濾液とを固液分離等により分離した後、分離しきれなかった水分を含む水酸化リチウムを乾燥して水酸化リチウム一水和物（$LiOH \cdot H_2O$）、又は水酸化リチウム無水物とする装置である。

乾燥装置２４に用いられる乾燥機としては、所望させる乾燥の具合、規模等に応じて適宜選択すればよく、例えばホットプレート等の加熱器、加熱手段と送り機構を有する横型乾燥機、横型振動流動乾燥機、また、通常１～８０ｋＰａ程度の減圧雰囲気下で、５０～１４０℃程度で加熱し、かつ撹拌しながら乾燥し得るヘンシェルミキサー、ＦＭミキサーとして市販されているものを用いることもできる。

[0098]（硫化リチウムの製造方法）

本実施形態の水酸化リチウムの製造方法により得られる水酸化リチウムは、硫化リチウムの原料として用いることができる。すなわち、本実施形態の水酸化リチウムの製造方法は、硫化リチウムの製造方法に適用することができる。具体的には、上記の本実施形態の水酸化リチウムの製造方法により水酸化リチウムを製造すること、得られた水酸化リチウムに硫化水素を供給すること、を含む硫化リチウムの製造方法に適用し得る。

[0099] 水酸化リチウムに硫化水素を供給する場合は、例えば反応容器に水酸化リチウムと硫化水素ガスとを投入し、攪拌等をしながら反応させることで、硫化リチウムが得られる。この場合、水酸化リチウムは水和物であってもよいし、無水物であってもよく、効率を考慮すると水和物のまま硫化水素と反応させることが好ましい。

[0100] 水酸化リチウムと硫化水素との反応温度は、通常１２０℃以上３００℃以下で行えばよく、１４０℃以上２３０℃以下が好ましく、１５０℃以上２２０℃以下がより好ましく、１６０℃以上２１０℃以下が更に好ましい。反応温度が上記範囲内であると、反応が促進し、残留する水酸化リチウム量が低減された高純度の硫化リチウムが得られやすくなる。

また、１時間以上６０時間以下が好ましく、２時間以上３０時間以下が好ましく、６時間以上２０時間以下が好ましい。本明細書において、反応時間は、硫化水素を水酸化リチウムに接触させて反応させる時間、より具体的には、硫化水素を供給開始した時から供給停止した時までの時間を意味する。

[0101] また、上記の本実施形態の水酸化リチウムの製造方法における回収液に、

硫化水素を供給することによっても、硫化リチウムを製造することが可能である。

硫化水素を供給する方法としては特に制限はなく、回収液に供給する場合は、当該回収液に硫化水素ガスを吹き込んで供給すればよく、水酸化リチウムと硫化水素との反応により硫化リチウムと水が生成するが、生成した水は適宜除去し、最終的に水分が実質的に除去されたところで硫化水素の吹込みを止めることで硫化リチウムが得られる。

[0102] 回収液に供給する場合、上記の水酸化リチウム製造装置の晶析装置に硫化水素ガスを供給し、すなわちリチウムイオン含有回収液に硫化水素ガスを吹き込んで反応させてもよいし、またリチウムイオン含有回収液を別途の反応容器に供給し、閉鎖系（バッチ式）、流通系のいずれかの形式で、当該反応容器に硫化水素ガスを吹き込んで反応させてもよい。

[0103] このようにして得られた硫化リチウムは、必要に応じて精製することができる。精製方法は特に制限なく、常法に従い行えばよい。

実施例

[0104] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0105] （元素の含有量の測定）

フッ素樹脂製容器に１ｍＬの試料を採取後、超純水約１０ｍＬで希釈し、硝酸５ｍＬを添加し溶解させ、ホットプレート上で１２０℃１０分加熱する。室温まで冷却後、試料中に含まれる元素濃度に応じて適宜希釈し、ＩＣＰ発光分光分析装置（「５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳ（型番）」、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて検量線法あるいは標準添加法により、リチウムイオン抽出液等の試料に含まれる各種元素の含有量を測定した。

[0106] 調製例（原液の調製）

ソルトン湖周辺の地熱水３Ｌを撹拌して、１週間静置した後に上澄み液を採取し原液（表１）とした。

[0107] 実施例１（リチウムイオン抽出液の調製）

上記の原液（ｐＨ２）９ｍＬを採取し、１Ｍの水酸化ナトリウム水溶液１ｍｌを添加して撹拌により混合して反応させて、第一混合（ｐＨ７）を行った。撹拌後、親水性メンブレンフィルター（ＰＴＦＥ製、孔径０．４５μｍ）を用いて吸引濾過して固液分離を実施した。フッ素樹脂製の容器に濾液１ｍＬを採取し、超純水約１０ｍＬで希釈し、硝酸５ｍＬを添加し溶解させ、ホットプレート上で１２０℃１０分加熱する。室温まで冷却後、試料中に含まれる元素濃度に応じて適宜希釈し、ＩＣＰ発光分光分析装置を用いて標準添加法にて元素の含有量を測定した。その結果を第１表に示す。

次いで、上記濾液（ｐＨ７）１０ｍＬに水酸化ナトリウム（粒状）を２ｇ添加して撹拌により混合して反応させて、第二混合（ｐＨ１４）を行った。撹拌後、親水性メンブレンフィルター（ＰＴＦＥ製、孔径０．４５μｍ）を用いて吸引濾過して固液分離を実施して、リチウムイオン抽出液を得た。得られた抽出液１ｍＬをフッ素樹脂製の容器に採取し、上記と同様にＩＣＰ発光分光分析装置を用いて標準添加法にて元素の含有量を測定した。その結果を第１表に示す。

[0108] [表1]

第1表

	原液	第一混合後	第二混合後
	mg/L	mg/L	mg/L
Li	310	280	270
K	19000	16000	22000
Na	45000	43000	110000
B	570	530	450
Ca	73000	67000	<10
Mg	60	50	<10
Sr	730	630	60
Mn	1900	1800	<10
Fe	2100	100	<10
Pb	120	<10	<10
Zn	690	90	80

[0109] 以上の結果から、第一混合（ｐＨ７）により鉄、鉛及び亜鉛が水酸化物と

して除去され、第二混合（ｐＨ１４）によりカルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、ストロンチウム及び亜鉛が水酸化物として除去されることが確認された。

[0110]（リチウムイオン回収装置）

実施例２のリチウムイオン回収において使用するリチウムイオン回収装置として、図３に示される回収装置を用いた。

図３に示されるリチウムイオン回収装置は、正極３２と負極３３とにより挟持したＬｉ分離膜３１を備えるＬｉ分離膜セル３０、供与液タンク３４、供与液循環ポンプ３５、回収液タンク３６及び回収液循環ポンプ３７を有する。

Ｌｉ分離膜セル３０は、集電体（材質：カーボン）で挟持されたＬｉ分離膜（材質：ＬＬＴＯ）３１を挿入したＬｉ分離膜積層体を、正極３２（材質：白金）と負極３３（材質：白金）とで挟持した構造を有している。正極３２及び負極３３には定電圧電源により電力を供給でき、電力を供給することで、正極室の原液から負極室の回収液にＬｉイオンが回収される。

リチウムイオンの回収対象となる供与液は、供与液タンク３４に供給され、供与液循環ポンプ３５によりＬｉ分離膜セル３０の正極室と供与液タンク３４との間を循環させることができる。また、供与液からリチウムイオンを回収する回収液は、回収液タンク３６に供給され、回収液循環ポンプ３７によりＬｉ分離膜セル３０の負極室と回収液タンク３６との間を循環させることができる。

[0111] 実施例２（リチウムイオン回収試験）

実施例１において、上記第二混合により得られたリチウムイオン抽出液を用いてリチウムイオンの回収を実施した。リチウムイオンの回収装置としては、図３に示される装置を使用した。

実施例１において、上記第二混合により得られたリチウムイオン抽出液１００ｍＬを、リチウム回収装置への供与液として供与液タンク３４に入れ、純水を回収液として回収液タンク３６に入れて、供与液は供与液循環ポンプ

３５、回収液は回収液循環ポンプ３７を用いて循環させた。定電圧電源により５Ｖの電圧印加したときの、正極及び負極の間を流れる電流値を測定し、リチウム回収量を測定した。最大電流値は、図４に示すように２．４ｍＡであった。電圧を印加して１２０時間後に電流値はほぼ０になり、その時点でのリチウム回収率は３０質量％（回収量９．３ｍｇ）であった。ここで、リチウム回収率は、リチウム回収前の供与液中のリチウム元素の量に対する、リチウム回収後の回収液のリチウム元素の量の割合を意味する。リチウム回収量の経時変化を、図５に示す。

これにより、図３に示される回収装置を用いることで、リチウムイオン抽出液からリチウムイオンを回収できることが分かった。

[0112] 実施例３（リチウム回収後の供与液の再利用）

リチウムイオンが回収された供与液（実施例１で得られたリチウムイオン抽出液）は高ｐＨであることから、実施例１で原液として用いた地熱水のｐＨ調整に再利用することが可能である。原液（地熱水、ｐＨ２）１００ｍＬに実施例２のリチウムイオン回収試験後の供与液（リチウム抽出液、ｐＨ１４）１０ｍＬを添加して撹拌により混合して反応させて、第一混合（ｐＨ７）を行った。撹拌後、親水性メンブレンフィルター（ＰＴＦＥ製、孔径０．４５μｍ）を用いて吸引濾過して固液分離を実施した。フッ素樹脂製の容器に濾液１ｍＬを採取し、実施例１と同様にＩＣＰ発光分光分析装置（「５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳ（型番）」、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて標準添加法にて元素の含有量を測定した。その結果を第２表に示す。

次いで、上記濾液（ｐＨ７）１０ｍＬに実施例２のリチウムイオン回収試験後の供与液（リチウム抽出液、ｐＨ１４）５０ｍＬを添加して撹拌により混合して反応させて、第二混合（ｐＨ約１４）を行った。撹拌後、親水性メンブレンフィルター（ＰＴＦＥ製、孔径０．４５μｍ）を用いて吸引濾過して固液分離を実施して、リチウムイオン抽出液を得た。フッ素樹脂製の容器に得られた抽出液１ｍＬを採取し、上記と同様にＩＣＰ発光分光分析装置（

「５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳ（型番）」、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて標準添加法にて元素の含有量を測定した。その結果を第２表に示す。

以上の結果から、リチウムイオンが回収された供与液（リチウムイオン抽出液）は地熱水のｐＨ調整による不純物の除去に再利用することが可能であることが確認された。

[0113] [表2]

第2表

	原液	第一混合後	第二混合後
	mg/L	mg/L	mg/L
Li	310	260	200
K	19000	16000	21000
Na	45000	49000	100000
B	570	520	460
Ca	73000	61000	<10
Mg	60	50	<10
Sr	730	580	10
Mn	1900	1600	<10
Fe	2100	90	<10
Pb	120	<10	<10
Zn	690	80	70

[0114] 実施例４（水酸化リチウムの製造）

実施例２のリチウムイオン回収試験で得られたリチウム回収液１００ｍＬを、窒素雰囲気下ホットプレート上にて１００℃で加熱濃縮、乾固を行い、水酸化リチウム・１水和物（ＬｉＯＨ・Ｈ２Ｏ）９ｍｇを得た。Ｘ線回折装置（「Ｄ８　ＤＩＳＣＯＶＥＲ　Ｐｌｕｓ（商品名）」、Ｂｒｕｋｅｒ製）を用いて測定した結果、得られたピークは水酸化リチウム・１水和物（ＩＣＤＤカード番号：０１－０７６－１０７３）と一致していたことから、得られた固形物は水酸化リチウム・１水和物であることを確認した。

また、得られた水酸化リチウム・１水和物をフッ素樹脂製の容器に５ｍｇ秤量し、超純水約１０ｍＬで希釈し、硝酸５ｍＬを添加し溶解させ、ホット

プレート上で１２０℃、１０分間加熱した。室温まで冷却後、希釈し、ＩＣＰ発光分光分析装置（「５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳ（型番）」、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて検量線法にてＬｉの含有量を測定した。その結果、１６．５質量％であり、水酸化リチウム・１水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）の理論含有量と同じであることを確認した。

[0115] 比較例１

上記実施例２において、実施例１で得られた第二混合により得られたリチウムイオン抽出液を用いずに、調製例で調製した原液を用いた以外は実施例１と同様にして、リチウムイオンの回収を行った。低電圧電源により５Ｖの電圧印加したときの、正極及び負極の間を流れる電流値を測定し、リチウム回収量を測定した。最大電流値は、１．２ｍＡであり、電圧印加して１時間後の電流値は０．１ｍＡであった。電圧を印加して１２時間後に電流値はほぼ０になった。

比較例１の最大電流値が小さいのは、第一混合及び第二混合により塩基と混合しなかったことから、リチウムイオン以外のイオンの影響やリチウムイオンが効率良く選択透過膜表面での反応が起こらなかったためであると考えられる。

以上の結果から、本実施形態の水酸化リチウムの製造方法によれば、リチウムイオンの回収が効率的に行うことができるため、リチウムを含む水溶液を幅広く原液とし、当該原液から効率的に高純度の水酸化リチウムを製造できることが確認された。

符号の説明

[0116] １０．反応槽

１１．吸脱着装置

１２．塩酸調製槽

２０．Ｌｉイオン回収槽

２０ａ．抽出液槽

２０ｂ．回収液槽

２０ｃ．Ｌｉ選択透過膜

２０ｄ．第一電極

２０ｅ．第二電極

２１．回収液貯留槽

２１ａ：温度調節手段

２２．晶析装置

２３ａ．熱交換器

２３ｂ．熱交換器

２３ｃ．熱交換器

２４．乾燥装置

３０．Ｌｉ分離膜セル

３１．Ｌｉ分離膜

３２．正極

３３．負極

３４．供与液タンク

３５．供与液循環ポンプ

３６．回収液タンク

３７．回収液循環ポンプ

A_0：リチウムイオン抽出液

A_0'：リチウムイオン抽出液（吸脱着後）

A_1：リチウムイオン抽出液（抽出液槽中）

A_2：リチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液

B_0：回収液

B_1：回収液（回収液槽中）

B_2：リチウムイオン含有回収液

Ｃ：濾液

D_1：塩素

D_2：塩酸

請求の範囲

[請求項1] リチウム及び少なくとも一種以上のリチウム以外の元素を含む水溶液と、塩基と、を反応槽中で、ｐＨ６以上１０以下に調整して混合する第一混合と、ｐＨ１２以上に調整して混合する第二混合と、を含み、前記第一混合及び前記第二混合により生成した前記リチウム以外の元素の水酸化物を除去して、リチウムイオン抽出液を得ること、

前記リチウムイオン抽出液から、Ｌｉ選択透過膜を備える電気化学装置を用いてリチウムイオンのみを回収液に回収すること、及び

前記ｐＨ調整を、前記電気化学装置によりリチウムイオンが回収されたリチウムイオン抽出液を前記反応槽に戻して行うこと、

を含む水酸化リチウムの製造方法。

[請求項2] 前記リチウムイオン抽出液を得ることにおいて、リチウムイオンを濃縮することを含む、請求項１に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項3] 前記リチウムイオンを濃縮することを、吸着剤を用いてリチウムイオンを吸着することにより行う請求項２に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項4] 前記電気化学装置から発生するガスを、前記吸着剤に吸着されたリチウムイオンの脱着に用いる請求項３に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項5] 前記ガスが、塩素である請求項４に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項6] さらに、前記回収液から水酸化リチウムを分離することを含む請求項１～５のいずれか１項に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項7] 前記分離が、晶析で行われる請求項６に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項8] 前記少なくとも一種以上のリチウム以外の元素が、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、鉄、亜鉛及び鉛から選ばれる少なくとも一種以上の元素である請求項１～７のいずれか１項に記

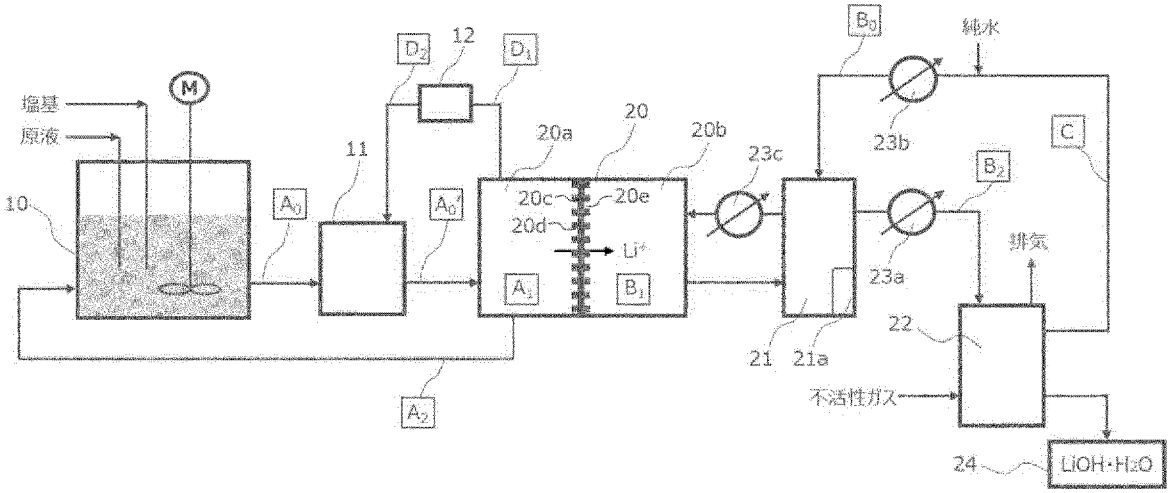
載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項9] 前記塩基が、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物から選ばれる少なくとも一種である請求項１～８のいずれか１項に記載の水酸化リチウムの製造方法。

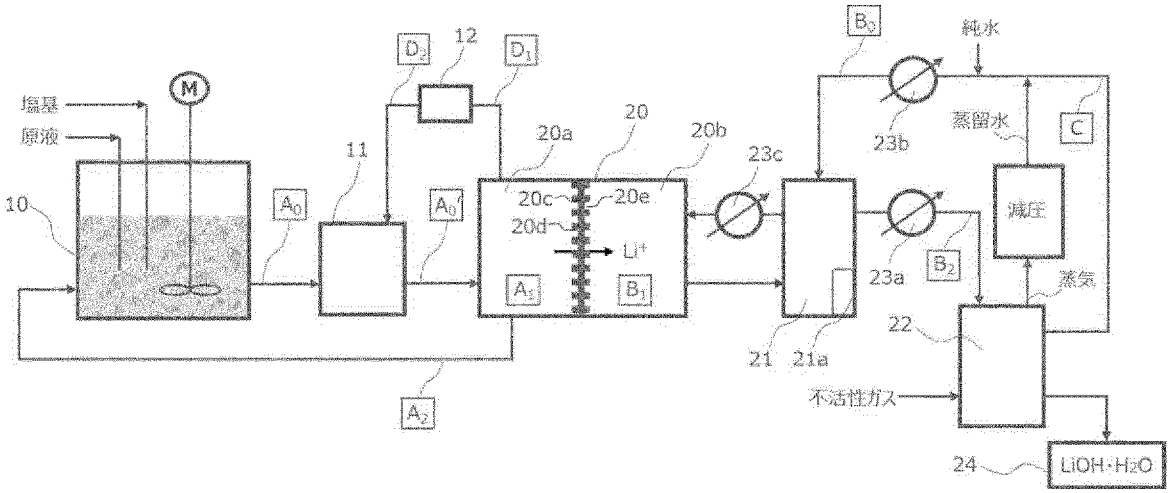
[請求項10] 前記Ｌｉ選択透過膜が、リチウムを含む酸化物又は酸窒化物を含有する請求項１～９のいずれか１項に記載の水酸化リチウムの製造方法。

[請求項11] 前記吸着剤が、酸化チタン系吸着剤、酸化マンガン系吸着剤、酸化アンチモン系吸着剤、酸化アルミニウム系吸着剤及びイオン交換樹脂から選ばれる少なくとも一種である請求項３～１０のいずれか１項に記載の水酸化リチウムの製造方法。

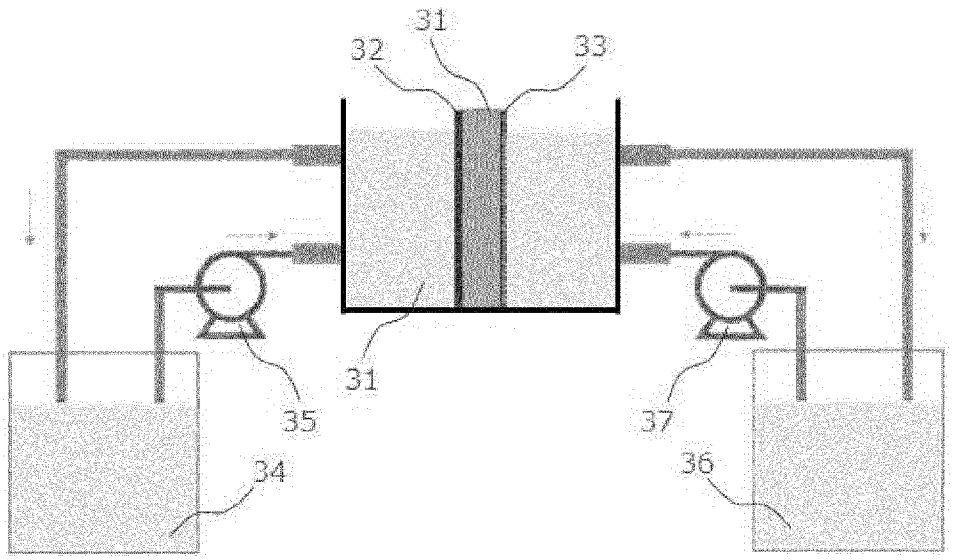
[図1]


塩基
原液
M
10
11
12
20
20a
20b
20c
20d
20e
23a
23b
23c
21
21a
22
24
純水
排気
不活性ガス
LiOH·H2O
Li+

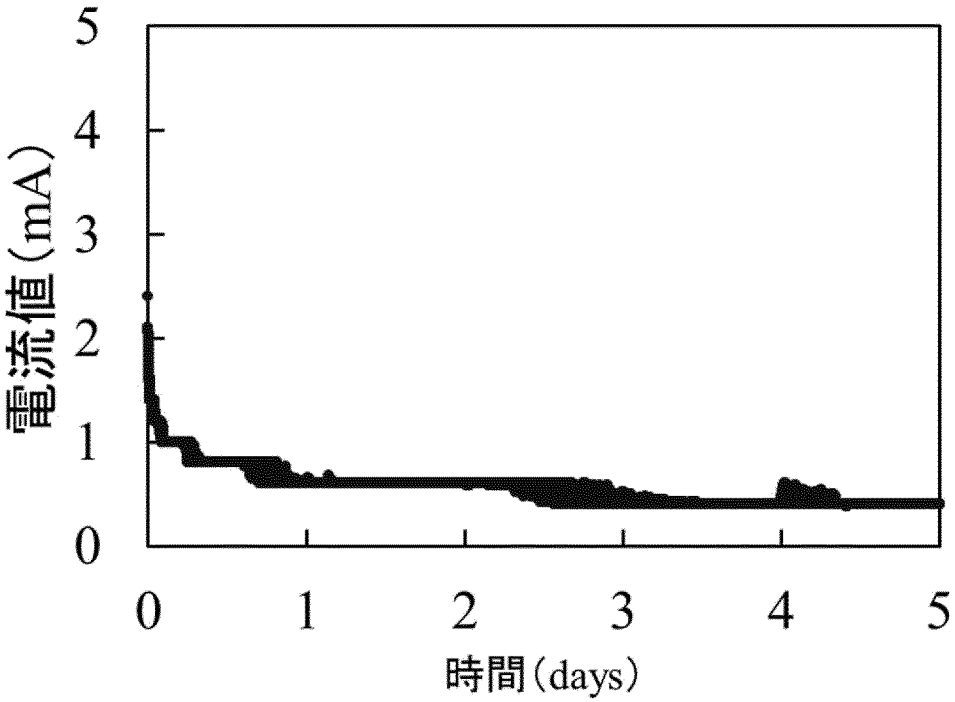
[図2]


塩基
原液
M
10
11
12
20
20a
20b
20c
20d
20e
23a
23b
23c
21
21a
22
24
純水
蒸留水
減圧
蒸気
不活性ガス
LiOH·H2O
Li+

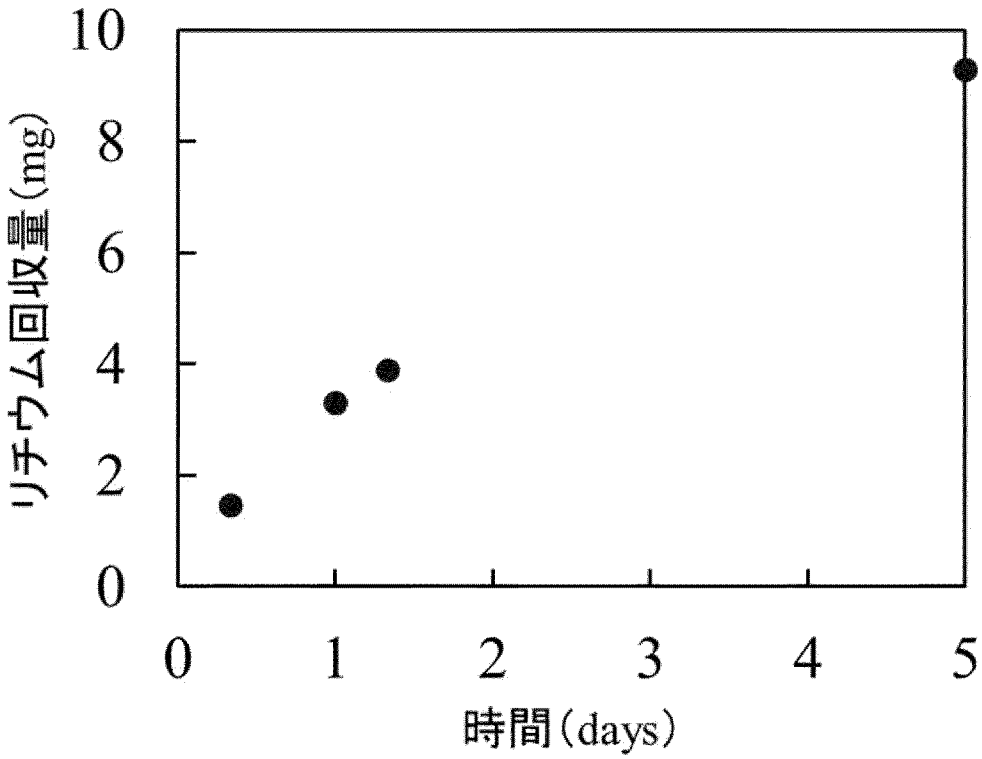
[図3]


31
32
33
31
35
37
34
36

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/014488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 1/40(2006.01)i; ***B01D 61/44***(2006.01)i; ***B01D 61/46***(2006.01)i; ***B01J 20/06***(2006.01)i; ***B01J 20/08***(2006.01)i; ***B01J 49/53***(2017.01)i; ***C01D 1/42***(2006.01)i; ***C01D 15/02***(2006.01)i; ***C02F 1/28***(2006.01)i; ***C02F 1/42***(2006.01)i; ***C02F 1/44***(2006.01)i; ***C02F 1/469***(2006.01)i; ***C02F 1/58***(2006.01)i; ***C02F 1/62***(2006.01)i; ***C02F 1/64***(2006.01)i; ***C22B 3/22***(2006.01)i; ***C22B 3/24***(2006.01)i; ***C22B 3/44***(2006.01)i; ***C22B 26/12***(2006.01)i

FI: C01D1/40; B01D61/44 500; B01D61/46 500; B01J20/06 A; B01J20/08 A; B01J20/08 C; B01J49/53; C01D1/42; C01D15/02; C02F1/28 A; C02F1/42 B; C02F1/42 E; C02F1/44 D; C02F1/469; C02F1/58 J; C02F1/62 Z; C02F1/64 Z; C22B3/22; C22B3/24; C22B3/44 101A; C22B26/12

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)

C01D1/40; B01D61/44; B01D61/46; B01J20/06; B01J20/08; B01J49/53; C01D1/42; C01D15/02; C02F1/28; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/469; C02F1/58; C02F1/62; C02F1/64; C22B3/22; C22B3/24; C22B3/44; C22B26/12

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2020-132951 A (SASAKURA ENGINEERING CO., LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2019-081953 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2020-193130 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2013/153692 A1 (ASAHI KASEI KK) 17 October 2013 (2013-10-17) entire text, all drawings	1-11

☐ 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
19 May 2022	**31 May 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/014488

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-132951 A	31 August 2020	(Family: none)	
JP 2019-081953 A	30 May 2019	(Family: none)	
JP 2020-193130 A	03 December 2020	(Family: none)	
WO 2013/153692 A1	17 October 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/014488

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01D 1/40(2006.01)i; B01D 61/44(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; B01J 20/06(2006.01)i; B01J 20/08(2006.01)i; B01J 49/53(2017.01)i; C01D 1/42(2006.01)i; C01D 15/02(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/42(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/469(2006.01)i; C02F 1/58(2006.01)i; C02F 1/62(2006.01)i; C02F 1/64(2006.01)i; C22B 3/22(2006.01)i; C22B 3/24(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i; C22B 26/12(2006.01)i

FI: C01D1/40; B01D61/44 500; B01D61/46 500; B01J20/06 A; B01J20/08 A; B01J20/08 C; B01J49/53; C01D1/42; C01D15/02; C02F1/28 A; C02F1/42 B; C02F1/42 E; C02F1/44 D; C02F1/469; C02F1/58 J; C02F1/62 Z; C02F1/64 Z; C22B3/22; C22B3/24; C22B3/44 101A; C22B26/12

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））

C01D1/40; B01D61/44; B01D61/46; B01J20/06; B01J20/08; B01J49/53; C01D1/42; C01D15/02; C02F1/28; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/469; C02F1/58; C02F1/62; C02F1/64; C22B3/22; C22B3/24; C22B3/44; C22B26/12

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
A	JP 2020-132951 A (株式会社ササクラ) 31.08.2020 (2020-08-31) 全文全図	1-11
A	JP 2019-081953 A (出光興産株式会社) 30.05.2019 (2019-05-30) 全文全図	1-11
A	JP 2020-193130 A (住友金属鉱山株式会社) 03.12.2020 (2020-12-03) 全文全図	1-11
A	WO 2013/153692 A1 (旭化成株式会社) 17.10.2013 (2013-10-17) 全文全図	1-11

☐ 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
19.05.2022	31.05.2022

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）
篠原　法子 4G 4797

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2022/014488

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-132951 A	31.08.2020	（ファミリーなし）	
JP 2019-081953 A	30.05.2019	（ファミリーなし）	
JP 2020-193130 A	03.12.2020	（ファミリーなし）	
WO 2013/153692 A1	17.10.2013	（ファミリーなし）	