



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월08일

(11) 등록번호 10-2064692

(24) 등록일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 61/44 (2006.01) B01D 61/46 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01) B01D 71/06 (2006.01)

C01D 15/08 (2006.01) C02F 1/469 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01) C25B 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 61/44 (2013.01)

B01D 61/46 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7021421

(22) 출원일자(국제) 2017년01월26일

심사청구일자 2018년07월27일

(85) 번역문제출일자 2018년07월24일

(65) 공개번호 10-2018-0098362

(43) 공개일자 2018년09월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/002612

(87) 국제공개번호 WO 2017/131051

국제공개일자 2017년08월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-015423 2016년01월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

학술논문, Tsuyoshi Hoshino, Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor, Desalination 359 (2015) 59-63

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

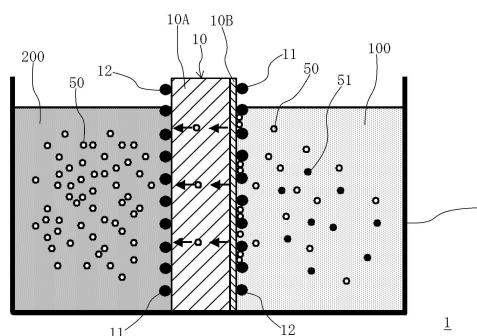
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 리튬 선택 투과막, 리튬 회수 장치, 리튬 회수 방법, 수소 제조 방법

(57) 요약

원액 중의 Li 이온을 높은 회수 속도로 회수액 중에 회수한다. 선택 투과막(10)은 특히 높은 이온 전도율을 가지는 초리튬 이온 전도체(이온 전도체)로 구성된 선택 투과막 본체(10A)와, 그 원액(100)측(제1 전극(11))에 박층으로서 형성된 Li 흡착층(10B)으로 구성된다. 선택 투과막 본체(10A)를 구성하는 재료로서는, 구체적으로는 티탄 산리튬 란탄을 이용할 수 있다. Li 흡착층(10B)은 이 선택 투과막 본체(10A)에 대해서 화학 처리를 실시함으로써 선택 투과막 본체(10A)의 표면에 박층으로서 형성된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/02 (2013.01)

B01D 71/06 (2013.01)

C01D 15/08 (2013.01)

C02F 1/469 (2013.01)

C22B 26/12 (2013.01)

C25B 7/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

학술논문, Ramesh Chitrakar 등, Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent (H1.6Mn1.6O4) Derived from Li1.6Mn1.6O4, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2054-2058

학술논문, Basudev Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, Separation and Purification Technology 172 (2017) 388-403

JP2004142986 A

JP2010029797 A

KR1020140118244 A

명세서

청구범위

청구항 1

일방의 주면(主面)측으로부터 타방의 주면측을 향해 리튬(Li) 이온을 선택적으로 투과시키는 리튬 선택 투과막으로서,

리튬의 이온 전도체를 주체(主體)로 하여 구성된 선택 투과막 본체와,

상기 선택 투과막 본체에서의 상기 일방의 주면측의 표면에서 형성되고, 상기 리튬 이온을 선택적으로 흡착시키는 리튬 흡착층

을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 이온 전도체는, $(\text{Li}_x, \text{La}_y)\text{TiO}_z$ (여기서, $x=3a-2b$, $y=2/3-a$, $z=3-b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $x > 0$)인 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 선택 투과막 본체는, 상기 이온 전도체를 주체로 하는 소결체인 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 선택 투과막 본체는, 상기 이온 전도체로 구성된 입자가 양이온 투과막을 통해서 결합되어 구성된 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 양이온 투과막은 나피온(등록상표), 세레미온(등록상표), 또는 고분자화된 TFSI 음이온($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)를 가지는 이온 액체로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 흡착층은 상기 선택 투과막 본체의 상기 일방의 주면측의 표면에 대한 산처리에 의해서 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 흡착층은 상기 선택 투과막 본체와는 상이한 물질로 구성되고 입자상으로 된 리튬 흡착 물질 입자를 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 리튬 흡착 물질 입자는, 망간산리튬($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 입자에 대해서 산처리를 수행함으로써 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 선택 투과막.

청구항 9

수용액이고 리튬을 포함하는 원액으로부터, 수용액인 회수액으로 리튬 이온을 이동시켜 리튬을 상기 회수액 중으로 회수하는 리튬 회수 장치로서,

상기 원액을 상기 일방의 주면측, 상기 회수액을 상기 타방의 측으로 하여 상기 원액과 상기 회수액을 구획하도록 설치된 청구항 1의 리튬 선택 투과막과,

상기 리튬 선택 투과막의 상기 일방의 주면측에 고정된 제1 전극과,

상기 리튬 선택 투과막의 타방의 주면측에 고정된 제2 전극

을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

청구항 10

청구항 9의 리튬 회수 장치를 이용해 상기 원액으로부터 상기 회수액 중으로 리튬을 회수하는 회수 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

리튬을 함유하는 비알칼리성의 수용액인 원재료액으로부터 리튬을 함유하는 알칼리성의 수용액인 처리액을 생성하는 PH 변환 공정을 더 구비하고,

상기 원액은 상기 PH 변환 공정 후의 상기 처리액인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 PH 변환 공정에서, 양이온 교환막을 경계로 하여 정전위측에 상기 원재료액, 부전위측에 수용액을 배치하여 전기투석 처리를 수행한 후의 상기 부전위측의 수용액을 상기 처리액으로 하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 제1 전극을 정극, 상기 제2 전극을 부극으로 하여 상기 제1 전극과 상기 제2 전극의 사이에 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 회수 공정의 개시 전에서의 상기 회수액을 물로 하고, 상기 회수 공정 후의 상기 회수액에 대해서 탄산 가스를 통과시킴으로써 탄산리튬을 생성하는 탄산리튬 생성 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

청구항 15

청구항 9의 리튬 회수 장치에서, 상기 회수액을 물로 하고, 상기 제1 전극을 정극, 상기 제2 전극을 부극으로 하여 상기 제1 전극과 상기 제2 전극의 사이에 전압을 인가함으로써 상기 회수액으로부터 수소를 발생시키는 것을 특징으로 하는 수소 제조 방법.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온을 선택적으로 투과시키는 리튬 선택 투과막, 이것을 이용해 액체 중에서의 리튬을 회수하는 리튬 회수 장치, 리튬 회수 방법, 수소 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 리튬 이온 전지의 재료나, 핵융합로의 연료의 제조에서 사용되기 때문에, 산업상에서의 리튬(Li)의 중요성이 높아지고 있다. 예를 들면, 대형의 리튬 이온 전지는, 전기 자동차의 전원이나, 스마트 그리드·스마트 하우스에서의 축전용으로서 사용된다. 이러한 용도에서는, 대형의 리튬 이온 전지의 원료가 되는 Li를 염가로 제조하기 위한 기술이 필요하다. 한편, 핵융합로에서는, 핵융합의 연료가 되는 삼중수소는, Li를 이용해 생산되기 때문에, 여기에서도, 대량의 Li이 필요하게 된다.

[0003] Li은, 광석으로부터 채취하는 것도 가능하지만, 해수 중에 포함되어 있는 것이 알려져 있고 지구상의 전체 해수 중에 포함되는 Li의 총량은 방대하다. 이 때문에, 해수로부터 Li를 채취할 수 있으면, 대량의 Li를 염가로 얻을 수 있다.

[0004] 이 때문에, Li이 포함되는 수용액으로부터 Li를 회수하는 기술이 제안되고 있다. 특허문헌 1, 2에는, 해수 중에서 흡착체에 Li(이온)을 선택적으로 흡착시키고, 그 후에 흡착체로부터 Li를 탈리시킴으로써, 선택적으로 Li를 회수하는 기술이 기재되어 있다. 흡착체로서는, 특허문헌 1에 기재된 기술에서는 망간 산화물이, 특허문헌 2에 기재된 기술에서는 비닐 모노머 재료가 사용되고 있다.

[0005] 또, 특허문헌 3에는, Li 이온에 대해서 특히 높은 이온 전도율을 가지는 초(超)리튬 이온 전도체(예를 들면 $Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$)를 Li 이온을 선택적으로 투과시키는 선택 투과막으로서 이용하고, 이 선택 투과막의 양 표면에 전극을 마련한 구조로 원액(Li를 회수하는 대상인 액체)과, 회수액(회수한 Li를 수용하는 액체)의 사이를 구획함으로써, 원액 중의 Li를 회수액 중으로 이동시키는 Li(이온) 회수 장치가 기재되어 있다. 이 구조에서는, 양전극간에 전압을 인가함으로써, 높은 선택성으로 Li 이온을 특히 효율적으로 회수할 수 있다. 실제로 상기와 같은 Li 회수 장치를 특정한 장소(예를 들면 남미의 염호 등)에서 대규모로 설치해 사용함으로써, 대량의 Li를 얻는 것이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특표 2012-504190호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특개 2009-161794호 공보
(특허문헌 0003) W02015/020121호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 Li 회수 장치를 이용하여 Li를 얻는 경우에, 이것에 필요로 하는 코스트(Li의 생산 코스트)는 낮은 것이 바람직하다. 특히, 상기와 같이 Li 회수 장치를 대규모로 설치해 사용하는 경우에는, 그 설치나 운용에 필요한 비용이 비싸지고, 이 비용의 증대분을 상쇄하고 생산 코스트를 충분히 저하시키기 위해서는, 원액으로부터 회수액에 Li를 회수하는 속도(회수 속도)가 충분히 높은 것이 필요하다.

[0008] 이 점에서, 특허문헌 3에 기재된 기술에서의 회수 속도는, 인용 문헌 1, 2에 기재된 기술과 비교하면 높기는 했지만, 요구되는 Li의 생산 코스트를 위해서는 아직 불충분하고, 추가적인 회수 속도의 향상이 요구되었다.

- [0009] 이 때문에, 원액 중의 Li 이온을 높은 회수 속도로 회수액 중으로 회수하는 것이 요망되었다.
- [0010] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 상기 문제점을 해결하는 발명을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0011] 본 발명은 상기 과제를 해결할 수 있도록, 이하에 기재하는 구성으로 했다.
- [0012] 본 발명의 리튬 선택 투과막은 일방의 주면(主面)측으로부터 타방의 주면측을 향해 리튬(Li) 이온을 선택적으로 투과시키는 리튬 선택 투과막으로서, 리튬의 이온 전도체를 주체(主體)로 하여 구성된 선택 투과막 본체와, 상기 선택 투과막 본체에서의 상기 일방의 주면측의 표면에서 형성되고, 상기 리튬 이온을 선택적으로 흡착시키는 리튬 흡착층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 이온 전도체는, $(Li_x, La_y)TiO_z$ (여기서, $x=3a-2b$, $y=2/3-a$, $z=3-b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $x > 0$)인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 선택 투과막 본체는, 상기 이온 전도체를 주체로 하는 소결체인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 선택 투과막 본체는, 상기 이온 전도체로 구성된 입자가 양이온 투과막을 통해서 결합되어 구성된 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 양이온 투과막은 나피온(등록상표), 세레미온(등록상표), 또는 고분자화된 TFSI 음이온($(CF_3SO_2)_2N^-$)을 가지는 이온 액체로 구성된 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 리튬 흡착층은 상기 선택 투과막 본체의 상기 일방의 주면측의 표면에 대한 산처리에 의해서 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 리튬 흡착층은 상기 선택 투과막 본체와는 상이한 물질로 구성되고 입자상으로 된 리튬 흡착 물질 입자를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 리튬 선택 투과막에서, 상기 리튬 흡착 물질 입자는, 망간산리튬($Li_{1.5}Mn_2O_4$) 입자에 대해서 산처리를 수행함으로써 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 리튬 회수 장치는, 수용액이고 리튬을 포함하는 원액으로부터, 수용액인 회수액으로 리튬 이온을 이동시켜 리튬을 상기 회수액 중으로 회수하는 리튬 회수 장치로서, 상기 원액을 상기 일방의 주면측, 상기 회수액을 상기 타방의 측으로 하여 상기 원액과 상기 회수액을 구획하도록 설치된 상기 선택 투과막과, 상기 리튬 선택 투과막의 상기 일방의 주면측에 고정된 메쉬상의 제1 전극과, 상기 리튬 선택 투과막의 타방의 주면측에 고정된 메쉬상의 제2 전극을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 리튬 회수 방법은 리튬을 함유하는 비알칼리성의 수용액인 원재료액으로부터 리튬을 함유하는 알칼리성의 수용액인 처리액을 생성하는 PH 변환 공정과, 상기 PH 변환 공정 후의 상기 처리액을 상기 원액으로 하고, 상기 리튬 회수 장치를 이용해 상기 회수액 중에 리튬을 회수하는 회수 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 리튬 회수 방법은 상기 PH 변환 공정에서, 양이온 교환막을 경계로 하여 정전위측에 상기 원재료액, 부전위측에 수용액을 배치하여 전기투석 처리를 수행한 후의 상기 부전위측의 수용액을 상기 처리액으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 리튬 회수 방법은 상기 리튬 회수 장치를 이용해 상기 원액으로부터 상기 회수액 중에 리튬을 회수하는 회수 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 리튬 회수 방법은 상기 제1 전극을 정극, 상기 제2 전극을 부극으로 하여 상기 제1 전극과 상기 제2 전극의 사이에 전압을 인가하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 리튬 회수 방법은 상기 회수 공정의 개시 전에서의 상기 회수액을 순수로 하고, 상기 회수 공정 후의 상기 회수액에 대해서 탄산 가스를 통과시킴으로써 탄산리튬을 생성하는 탄산리튬 생성 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 수소 제조 방법은 상기 리튬 회수 장치에서, 상기 회수액을 순수로 하고, 상기 제1 전극을 정극, 상

기 제2 전극을 부촉으로 하여 상기 제1 전극과 상기 제2 전극의 사이에 전압을 인가함으로써 상기 회수액으로부터 수소를 발생시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은 이상과 같이 구성되어 있으므로, 원액 중의 Li 이온을 높은 회수 속도로 회수액 중에 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 관한 리튬(이온) 회수 장치의 구성을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 LLTO와, LLTO의 표면에 대한 산처리에 의해서 형성된 층(HLTO)의 X선 회절 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li 회수 장치를 전지 모드로 이용한 경우, 및 동일한 구성에서 Li 흡착층을 이용하지 않은 경우의 전류의 시간 변화를 측정한 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li 회수 장치를 전기투석 모드로 이용한 경우, 및 동일한 구성에서 Li 흡착층을 이용하지 않은 경우의 전류의 시간 변화를 측정한 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li 회수 장치를 전기투석 모드로 이용한 경우에서의 회수액 중의 Li, K, Na의 존재량의 시간 변화를 측정한 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li 회수 장치를 전기투석 모드로 이용한 경우에서의 원액 중의 Li, K, Na의 존재량의 시간 변화를 측정한 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li(이온) 회수 방법에서 이용되는 전기투석 장치의 구성을 나타내는 도면이다.
- 도 8a는 본 발명의 실시의 형태가 되는 선택 투과막의 변형예의 구조를 나타내는 단면도이다.
- 도 8b는 본 발명의 실시의 형태가 되는 선택 투과막의 변형예의 구조를 나타내는 단면도이다.
- 도 9는 본 발명의 실시의 형태가 되는 Li(이온) 회수 방법을 나타내는 플로차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 실시 형태에 관한 리튬 선택 투과막, 및 이것이 이용되는 Li 회수 장치, Li 회수 방법에 대해 설명한다. 이 선택 투과막(리튬 선택 투과막)은 특허문헌 3에 기재된 선택 투과막에 이용된 것과 같은 초리튬 이온 전도체를 주체로 한다.
- [0030] 특허문헌 3에 기재된 Li(이온) 회수 장치에서, 상기의 초리튬 이온 전도체를 선택 투과막으로서 이용한 경우에는, 전극 사이에 흐르는 Li 이온의 이온 전류를 크게 함으로써, 리튬의 회수 효율을 높일 수 있다. 여기서, 수용액 중에 포함되는 Li 이온은 주위에 수분자를 배위한 Li 수화 이온으로서 존재한다. 이 때문에, 이온 전류를 더욱 높이기 위해서는, 선택 투과막의 표면(선택 투과막과 원액의 사이의 계면)에서 수분자를 제거하기 쉬운 상황을 실현하는 것이 유효하다.
- [0031] 이 때문에, 본 발명의 실시의 형태가 되는 선택 투과막의 표면에는, 원액 중의 Li 이온(수화물을 제외함)을 흡착하는 Li 흡착층이 형성되어 있다. Li 흡착층으로서는, 후술하는 바와 같이, (1) 선택 투과막을 구성하는 재료의 표면을 개질함으로써 형성되는 것, (2) 선택 투과막과는 상이한 재료로 이루어지고 선택 투과막의 표면에 박막 상태로 형성되는 것의 2 종류가 있다.
- [0032] 도 1은 Li(이온) 회수 장치(1)의 원리를 설명하는 구성도이다. 이 구성에서의 선택 투과막(10) 이외의 구성은 특허문헌 3에 기재된 것과 동일하다. 이 금속 이온 회수 장치(1)에서는, Li를 선택적으로 투과시키는 선택 투과막(리튬 선택 투과막)(10)이 이용되고, 평판상의 선택 투과막(10)의 양주면에는, 메쉬상의 제1 전극(11), 제2 전극(12)이 각각 형성된다. 이 구조가 처리조(8) 중에서 마련되고, Li 이온(Li^+)(50)을 포함하는 수용액인 원액(100)과, Li이 회수되는 곳이 되는 수용액인 회수액(200)은, 처리조(8) 내에서 이 선택 투과막(10)에 의해서 구획되어 있다. 원액(100)에는, Li 이온(50) 이외의 1가 정(正)이온(여기에서는 Na 이온(Na^+)(51)으로 함)도 Li 이온(50)과 동시에 포함된다.

- [0033] 또한 제1 전극(11), 제2 전극(12)의 구조, 재질에 대해서는, 특허문헌 3에 기재된 것과 동일하다. 또, 도 1의 구조에서, 특허문헌 3에 기재된 바와 같이, 메쉬상의 제1 전극(11), 제2 전극(12)과, 선택 투과막(10)과의 사이에, 카본 펠트 시트 등으로 구성된 집전체를 개재시켜도 된다. 집합층을 이용해 선택 투과막(10)을 대면적화할 수 있는 것도 동일하다.
- [0034] 이 때, 제1 전극(11), 제2 전극(12)에 외부로부터 전압을 인가하지 않고, 반대로 이들로부터 전력을 취출하는 전지로서, 이 Li 회수 장치(1)를 이용할 수 있다(전지 모드)). 이 경우에는, Li 이온(50)을 원액(100)으로부터 회수액(200)으로 이동시킬(Li 이온(50)을 이온 전류로서 흘림) 수 있는 것과 동시에, 제1 전극(11)은 부극, 제2 전극(12)는 정극이 되는 전압이 발생한다. 한편, 외부로부터 제1 전극(11), 제2 전극(12)에 전압을 인가함으로써, 상기의 경우보다도 Li 이온(50)의 이온 전류를 크게 할 수 있다(전기투석 모드). 이 경우에는 전력을 필요로 하지만, 특히 Li(Li 이온(50))의 회수액(200)으로의 회수 효율을 높일 수 있다.
- [0035] 선택 투과막(10)은 특히 높은 이온 전도율을 가지는 초리튬 이온 전도체(이온 전도체)로 구성된 선택 투과막 본체(10A)와, 그 원액(100)측(제1 전극(11)측)에 박층으로서 형성된 Li 흡착층(10B)으로 구성된다. 선택 투과막 본체(10A)를 구성하는 재료로서는, 구체적으로는 티탄산리튬 란탄: $(Li_x, La_y)TiO_z$ (여기서, $x=3a-2b$, $y=2/3-a$, $z=3-b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $x > 0$)(이하, LLTO)를 이용할 수 있고, 더욱 구체적으로는 $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ ($a \approx 0.1$, $b \approx 0$)을 이용할 수 있다. 이 재료는, 예를 들면, 이 재료로 구성된 입자를 소결 조제 등으로 혼합해 고온(1000℃ 이상)에서 소결한 소결체로서 얻을 수 있다. 이 경우에는, 선택 투과막(10)의 표면은 LLTO로 구성된 미세 입자가 결합(소결)된 다공질로서 구성할 수도 있기 때문에, 선택 투과막 본체(10A)의 표면의 실효적인 면적을 높게 할 수 있다.
- [0036] 초리튬 이온 전도체에서 그 구성 원소의 하나에 Li를 포함하고, 결정 밖의 Li 이온이 결정 중의 Li 사이트 사이를 이동함으로써, 이온 전도성이 발현한다. Li 이온(50)은 선택 투과막 본체(10) 내를 흐르지만, Na 이온(51)은 선택 투과막(10) 내를 흐를 수 없다. 이 때, 결정 내를 전도하는 것은 Li 이온(Li^+)(50)이며, Li 이온(50)과 함께 원액(100) 중에 존재하는 Li의 수화물 이온은 Li 사이트에는 들어가지 않기 때문에, 결정 중(中)을 전도하지 않는다. 이 점에 대해서는, 특허문헌 3에 기재된 선택 투과막과 동일하다.
- [0037] 여기서, Li 흡착층(10B)에 의해서 특히 Li 이온(50)만을 많이 선택 투과막 본체(10A)의 표면에 흡착시키면, 흡착시에 Li 수화 이온의 수분자가 제거되어 Li 이온으로만 되기 때문에, 선택 투과막 본체(10A)에서의 원액(100)측(일방의 주면측)으로부터 회수액(200)측(타방의 주면측)으로의 Li 이온(50)의 전도 효율(선택 투과막 본체(10A) 중을 흐르는 이온 전류)을 크게 할 수 있다.
- [0038] Li 흡착층(10B)은, 이 선택 투과막 본체(10A)에 대해서 화학 처리를 수행함으로써 선택 투과막 본체(10A)의 표면에 박층으로서 형성된다. 구체적으로는, 상기의 선택 투과막 본체(10A)(LLTO)의 일방의 주면에 대해서 산처리, 예를 들면 이 면을 염산이나 질산에 5일간 노출함으로써, 형성된다. 이 처리에 의해서, LLTO에서의 구성 원소 중 특히 산화되기 쉬운 Li이 산 중의 수소로 치환된 $H_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ 에 근접한 조성의 물질층(HLTO)이 형성되는 것이라고 추정된다. 도 2는, LLTO와, 여기서 형성된 표면의 박층(HLTO)의 X선 회절 결과를 나타낸다. 이 결과로부터, 이들은 상이한 위치에 피크를 가지는 것이 확인되고, 그 상세한 특징은 되어 있지 않기는 하지만, 상기의 처리에 따라서 LLTO와는 상이한 물질층이 표면에 형성되었던 것을 확인할 수 있다.
- [0039] HLTO에서의 H 사이트는, 본래는 Li이 들어가는 사이트였기 때문에 H는 특히 Li 이온으로 치환되기 쉽고, 또한 다른 이온(Na 이온(51)등)으로는 치환되기 어렵다. 이 때문에, HLTO는 Li 흡착층(10B)으로서 기능한다. 또, HLTO는 산과의 반응에 의해서 생기기 때문에, 선택 투과막 본체(10A)의 최표면에만 형성된다.
- [0040] 실제로 도 1의 구성에서 원액(100)으로서 0.1 M의 LiOH, NaOH, KOH를 혼합한 알칼리성의 수용액을 이용하고, $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ 를 선택 투과막 본체(10A)로서 이용하여, 상기와 같이 형성된 HLTO인 Li 흡착층(10B)의 유무에 의한 제1 전극(11), 제2 전극(12) 사이의 전류를 조사했다. 이 전류는 Li 이온(50)에 의한 이온 전류이기 때문에, 전류의 대소는 회수액(200)으로의 Li의 회수 효율의 대소를 반영한다. 선택 투과막(10)의 유효 면적(원액(100), 회수액(200)과 접하는 면적)은 16 cm^2 이었다.
- [0041] 도 3은 도 1의 구성을 전지 모드로 이용한 경우, 즉 제1 전극(11), 제2 전극(12) 사이에 외부로부터 전압을 인가하지 않는 경우에서의 전류의 시간 변화를, Li 흡착층(10B)의 유무에 따라 나타낸다. 이 결과로부터, Li 흡착층(10B)이 이용되지 않은 경우에는, 초기 상태에서부터 전류는 곧바로 감소하고, 정상값이 된다. 한편, Li 흡착층

(10B)이 이용되는 경우에는, 항상 이것보다도 큰 전류값이 얻어지고, Li 흡착층(10B)이 이용되지 않은 경우의 8 배 정도의 값이 된다.

[0042] 한편, 도 4는, 도 3의 경우와 동일한 구성을 전기투석 모드로 이용한 경우, 즉 제1 전극(11), 제2 전극(12) 사이에 외부로부터 5 V의 전압을 인가한 경우에 흐르는 전류의 시간 변화를 각각 나타낸다. 이 도면에서는, Li 흡착층(10B)이 이용되지 않은 경우의 전류값은 Li 흡착층(10B)이 이용되는 경우의 전류값과 비교하면 무시할 수 있는 정도(도면의 가로축과 거의 동일함)로 되어 있다. 이 경우에는, Li 흡착층(10B)을 이용함으로써, 전류값이 Li 흡착층(10B)을 이용하지 않은 경우의 약 12000배가 되고 있다. 즉, Li 이온(50)의 회수액(200)으로의 매우 높은 수송 효율이 얻어진다.

[0043] 도 5는, 도 4와 동일한 처리를 수행한 경우에서의 회수액(200) 중에서의 Li, 칼륨(K), 나트륨(Na)의 양(mg)을 경과 시간마다 측정한 결과이며, 도 6은 동일하게 원액(100) 중에서의 이들 원소의 양을 동일하게 측정한 결과이다. 여기서, 회수액(도 5)은 원액(100)에서의 초기 상태에서의 각 원소의 양에 대한 회수액(200)에서의 각 시점에서의 각 원소의 양의 비율이며, 잔존액(도 6)은 원액(100)에서의 초기 상태에서의 각 원소의 양에 대한 원액(100)에서의 각 원소의 양의 비율이다. 이들 결과로부터, 특히 Li이 선택적으로 회수액(200) 중에 회수되고 있는 것을 확인할 수 있다. 도 4에서는, 전류가 최대값을 취한 후에 감소하고 있지만, 이것은 회수를 진행했기 때문에 원액(100) 중의 Li 이온(50)의 양이 감소한 것에 의한 것이다. 이 때문에, 상기의 Li 회수 장치(1)에 의해서 Li을 Li 이온(50)의 형태로 고효율로 회수할 수 있다.

[0044] 상기의 HLT0를 Li 흡착층(10B)로 한 경우에는, Li 이온(50)의 흡착 효율에는 PH 의존성이 있고, Li을 회수해야 할 대상이 되는 원액(100)이 알칼리성인 경우에 특히 큰 Li(이온) 흡착 효율이 얻어진다. 이 때문에, 원액(100)을 알칼리성으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 자연에서 Li 이온(50)을 많이 함유하는 해수나 염호나 물(원재료액)은, 일반적으로는 중성이다. 이 때문에, 이들 원재료액을 상기의 원액(100)으로서 이용하기 위해서는, 이들을 알칼리화하는 것이 바람직하다. 이 때문에는, 도 7에 나타내는 전기투석 장치(2)를 이용하는 것이 유효하다.

[0045] 여기서, 해수나 염호나 물은, Li(Li 이온(50))를 많이 함유하는 수용액인 원재료액(300)이다. 상기와 같이, 이 원재료액(300)은 중성(비알칼리성)이다. 상기의 Li 회수 장치(1)와 동일하게, 이 원재료액(300)과, 초기 상태에서는 중성의 수용액인 처리액(400)(예를 들면 순수)이, 처리층(9) 중에서 양이온 교환막(21)으로 구획되어 있다. 원재료액(300) 중에는 정극(23)이, 처리액(400)에는 부극(22)이 마련된다. 상기의 Li 회수 장치(1)와는 상이하게, 정극(23), 부극(22)은 양이온 교환막(21)과는 접하지 않고, 정극(23)측이 정(正), 부극(22)측이 부(負)가 되어 전압이 인가된다. 양이온 교환막(21)으로서는, 예를 들면 1가의 정이온을 선택적으로 투과시키는 세레미온(등록상표) CSO 등을 이용할 수 있다.

[0046] 도 7의 구성은 통상 알려진 전기투석 장치와 동일하다. 이 전기투석 장치(2)에서는, Li 이온(50)이나 Na 이온(51) 등의 1가의 정이온은 양이온 교환막(21)을 투과해 부극(22)(처리액(400))측으로 이동하고, 그 외의 다가의 정이온은 양이온 교환막(21)을 투과하기 어렵고, 부(負)이온은 양이온 교환막(21)을 투과하지 않는다. 이 때문에, 회수의 대상이 되는 Li 이온(50)(Li^+)은 원재료액(300)으로부터 처리액(400) 중으로 이동한다. 또, 부극(22)에서는, 물의 전기 분해에 의해서 OH^- 이온이 생성된다. 이 때문에, 전기투석 장치(2)를 이용하여, 원재료액(300) 중의 Li 이온(50)을 처리액(400) 중으로 이동시킬 수 있는 것과 동시에, 처리액(400)을 알칼리성으로 할 수 있다. 다만, 이 전기투석 처리에서는, Li 이온(50)과 함께 다른 1가 정이온인 Na 이온(51) 등 (비(非) Li 1가 정이온)도 동시에 처리액(400) 중으로 이동한다. 이 때문에, 전기투석 처리 후의 처리액(400)을 도 1에서의 원액(100)으로서 이용함으로써, Li 이온(50)을 선택해 회수액(200) 중으로 회수할 수 있다.

[0047] 즉, 비알칼리성인 수용액(해수나 염호나 물)을 원료로서 이용하는 경우에는, 도 7의 전기투석 장치(2)를 이용해 Li 이온(50)을 포함하는 알칼리성의 수용액(처리액(400))을 생성하고, 이것을 원액(100)으로서 Li 회수 장치(1)에 이용함으로써, 회수액(200) 중에 고효율로 Li(Li 이온(50))을 얻을 수 있다.

[0048] 다음에, 고농도로 Li 이온(50)을 포함하는 회수액(200)으로부터 Li을 추출하는 방법에 대해 설명한다. 특허문헌 3에 기재된 바와 같이, Li의 용도(Li 이온 전지 등)를 고려하면, Li은 탄산리튬(Li_2CO_3)의 분말로서 추출하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 특허문헌 3에서는, 회수액(200)에 염산(HCl)을 첨가하고 회수를 수행하고, 그 후에 탄산나트륨(Na_2CO_3) 수용액을 첨가함으로써 Li을 Li_2CO_3 로서 추출하는 것이 기재되어 있다. 그렇지만, 탄산나트륨은 고가이기 때문에, 염가로 Li_2CO_3 를 얻는다는 관점에서는, 이것을 이용하는 것은 바람직하지 않다.

- [0049] 상기의 Li 회수 장치(1)를 이용한 경우에는, 도 5, 6에 나타난 바와 같이, 회수액(200) 중에서의 Li 이온(50)의 농도를 특히 높일 수 있다. 이 때문에, 초기 상태에서의 회수액(200)을 순수로 하고, Li 회수 후의 회수액(200)에 탄산 가스(CO_2)를 포함하는 기체를 흘림(예를 들면 버블링(bubbling)함)으로써, CO_2 를 회수액(200) 중의 Li 이온(50)과 결합시켜, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 생성할 수 있다. 이 처리에 의해서, 회수액(200)은 백탁되고, Li_2CO_3 를 그 침전물로서 추출할 수 있다. 이러한 수법은 회수액(200) 중의 Li 이온(50)의 농도를 특히 높일 수 있는 상기의 Li 회수 장치(1)를 이용하는 경우에 특히 유효하다. CO_2 는, 부차적으로 CO_2 를 생성하는 각종 설비(화력 발전소 등)로부터 염가 또는 무상으로 얻을 수 있기 때문에, Li_2CO_3 를 특히 염가로 얻을 수 있다. 또, 회수액(200)으로서 염산 등을 첨가하지 않는 순수를 이용할 수 있기 때문에, 염가이고 안전하게 탄산리튬을 얻을 수 있다.
- [0050] 다음에, 상기의 선택 투과막(10)의 변형예에 대해 설명한다. 선택 투과막(10)으로서, 상기와 동일하게 LLTO를 주체로 하지만, 다른 형태의 것을 이용할 수 있다. 우선, 상기의 예에서는 선택 투과막 본체(10A)로서, 상기의 예에서는 LLTO의 소결체, 즉 LLTO 입자가 고온에서 소결된 것이 이용되었다. 이것에 대해서, 도 8a에 나타내는 바와 같이, 유기물인 양이온 교환막(70)을 이용해 LLTO 등으로 구성된 초리튬 이온 전도체 입자(80)를 결합시켜 선택 투과막 본체(110A)로 할 수 있다. 여기서, 초리튬 이온 전도체 입자(80)로서는, 상기의 소결체인 선택 투과막 본체(10A)를 제조할 때에 이용된 입자(분체)와 동일한 것을 이용할 수 있다. 양이온 교환막(70)으로서, 나피온(등록상표) 등을 이용할 수 있다.
- [0051] 이 경우에도, Li에 대한 선택 투과성은 초리튬 이온 전도체 입자(80)에 의해서 확보되고, 또한 Li 이온은 초리튬 이온 전도체 입자(80) 사이에서는 양이온 교환막(70)을 전도할 수 있다. 상기의 선택 투과막 본체(10A)(소결체)를 제조할 때에는, 고온에서의 소결이 필요했던 것에 대해서, 이 선택 투과막 본체(110A)는, 용매에 용해되어 액체상으로 이루어진 양이온 교환막(70)(나피온) 등에 초리튬 이온 전도체 입자(이온 전도체 입자)(80)로 이루어지는 분말을 혼합한 후에 양이온 교환막(70)을 경화시킴으로써 얻을 수 있기 때문에, 보다 저온에서 이 선택 투과막 본체(110A)를 얻을 수 있다. 이 때문에, 예를 들면 리튬 이온 전도율은 높지만, 고온에서의 소결이 곤란한 재료로 초리튬 이온 전도체 입자(80)를 구성할 수도 있다. 또, 이 경우에는, 선택 투과막 본체(110A)에서 높은 Li 이온 도전성이 얻어지기 때문에, 이것을 도 1의 구성에 이용하면, 특히 큰 전류(Li 이온(50)의 회수액(200)으로의 높은 수송 효율)를 얻을 수 있다.
- [0052] 또, 상기의 Li 흡착층(10B)은 선택 투과막 본체(10A)에 대해서 산처리를 수행함으로써 형성된 것에 대해서, 도 8b에 나타내는 바와 같이, 상기의 HLTO와 동일하게 Li 흡착 능력이 있는 Li 흡착 물질 입자(81)를 액체상으로 이루어진 양이온 교환막(70)을 이용해 표면에 도포해 Li 흡착층(110B)으로 할 수 있다. 이 경우에는, Li 흡착 물질 입자(81)를 구성하는 물질로서, 초리튬 이온 전도체 입자(80)를 구성하는 물질과는 완전히 상이한 물질을 선택할 수 있다. 이 경우에는, 상기의 양이온 교환막(70)이 되는 용매와 Li 흡착 물질 입자(81)를 혼합한 것을 선택 투과막 본체(110A)의 표면에 도포, 경화시킴으로써 Li 흡착층(110B)을 얻을 수 있다. 세레미온(등록상표)이나 고분자화된 TFSI 음이온($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)을 가지는 이온 액체를 양이온 교환막(70)의 재료로서 이용해도, 동일하게 선택 투과막(110)을 형성하고, 또한 Li 이온(50)을 전도시킬 수 있다. 이러한 이온 액체의 구체예로서는, 일본 특개 2012-055881호 공보에 기재되는, PP13-TFSI, TMPA-TFSI, P13-TFSI, P14-TFSI 등이나, 1-Alkyl-3-methylimidazolium를 양이온으로서 TFSI 음이온을 조합한 이온 액체를 들 수 있다.
- [0053] 이 경우, Li 흡착층(110B)을 구성하는 물질의 선택의 자유도가 향상되고, 예를 들면 상기의 Li 흡착층(10B)(HLTO)에서는 원액(100)이 알칼리성인 경우에서 특히 높은 흡착 효율이 얻어진 것에 대해서, 원액(100)이 중성이어도 높은 Li 흡착 효율을 가지는 재료를 선택해 Li 흡착 물질 입자(81)로서 이용할 수 있다. 구체적으로는, 망간산리튬($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 분말에 대해서, 상기의 HLTO를 형성할 때와 동일한 산 처리를 가해 얻어진 $\text{H}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서의 Li이 H로 치환된 물질: 과망간산에 상당)을 Li 흡착 물질 입자(81)로서 이용할 수 있다. 또, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (티탄산리튬) 등도 이용할 수 있다. 이들 재료는, 원액(100)의 종류나 PH 등에 따라 설정할 수도 있다. 또, 도 8a의 선택 투과막 본체(110A)에 대해서 산처리를 수행함으로써, 상기와 동일하게 Li 흡착층(HLTO)을 형성할 수도 있다.
- [0054] 이상과 같이, 상기의 선택 투과막(10) 등을 이용해 원재료액(300)으로부터 리튬(탄산리튬)을 얻는 순서(리튬 회수 방법)는, 도 9의 플로차트에 나타내는 것이 된다. 이 경우에는, 상기의 LLTO를 선택 투과막 본체(10A)로 한 선택 투과막(10)이 이용되고 있는 것으로 한다. 우선, 원재료액(300)의 PH에 따라 원재료액(300)이 알칼리성이

아닌 경우, 혹은 PH값이 원하는 값보다도 작은 경우에는(S1), 도 7에 나타난 전기투석 장치(2)를 이용해 전기투석 처리를 수행하고, 알칼리성이면서 Li 이온(50)을 함유하는 처리액(400)을 얻는다(PH 변환 공정: S2). 그 후, 이 처리액(400)을 원액(100)으로서 도 1의 Li 회수 장치(1)를 이용해 회수액(200) 중에 Li 이온(50)만을 이동시켜, 회수액(200) 중의 Li 이온(50)의 농도를 높인다(회수 공정: S3). 혹은 원재료액(300)이 알칼리성인, 혹은 PH값이 원하는 값 이상인 경우에는(S1), 이 원재료액(300)을 그대로 원액(100)으로서 도 1의 Li 회수 장치(1)를 이용해 동일하게 회수 공정(S3)을 수행한다. 회수 공정(S3)에서는, 상기와 같이, Li 회수 장치(1)를 전지 모드, 전기투석 모드의 어느 쪽에 이용해도 된다.

[0055] 다만, 상기의 선택 투과막(110)에서의 Li 흡착층(110B)와 같이, Li 흡착 능력에 원액(100)의 PH 의존성이 없는 경우에는, PH 변환 공정(S2)은 원재료액(300)의 PH에 상관없이 불필요하고, 원재료액(300)을 그대로 원액(100)으로 할 수 있다.

[0056] 그 후, 상기와 같이, Li 이온(50)의 농도를 높인 회수액(200)에 탄산 가스를 통과시킴으로써, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 생성해 침전시킨다(탄산리튬 생성 공정: S4). 그 후, 여과 등에 의해서, 침전한 탄산리튬을 추출한다(탄산리튬 추출 공정: S5). 또한 탄산리튬 생성 공정(S4), 탄산리튬 추출 공정(S5)은 회수한 Li를 탄산리튬의 형태로 얻기 위해서 수행된다. 이 때문에, Li를 최종적으로 얻는 형태에 따라, 이들 공정을 대신하여, 다른 처리를 수행한다. 이 때, 회수 공정(S3)에서 이용되는 초기 상태의 회수액(200)으로서는, 순수나 순수 이외의 수용액 혹은 그 PH 등을, Li를 최종적으로 얻는 형태에 따라 적절히 설정할 수 있다. 이러한 경우에도, 상기와 같이 선택 투과막 본체와 Li 흡착층이 조합된 선택 투과막이 유효한 것은 분명하다. 한편, 탄산리튬(Li_2CO_3)뿐만 아니라, 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)도 리튬 이온 전지의 원료로서 사용된다. 수산화리튬을 얻는 경우에는, 회수액(200)의 수분을 증발시키는 것만으로, 용이하게 수산화리튬의 결정을 얻을 수 있다.

[0057] 또, 상기의 Li 회수 장치(1)에서는, 제1 전극(11), 제2 전극(12) 사이에 큰 전류(이온 전류)를 흘릴 수 있다. 이것에 의해서, 특히 회수액(200)측에서는 물의 전기 분해도 진행된다. 이 때문에, 초기 상태(회수 공정의 개시 전)에서의 회수액(200)을 순수로 하면, 고효율로 수소를 발생시킬 수도 있다. 즉, 상기의 Li 회수 장치(1)를 이용해 고효율의 수소 제조 방법을 실현할 수도 있다. 이 경우에는, 특히 Li 회수 장치(1)를 전기투석 모드로 이용하는 것이 바람직하다.

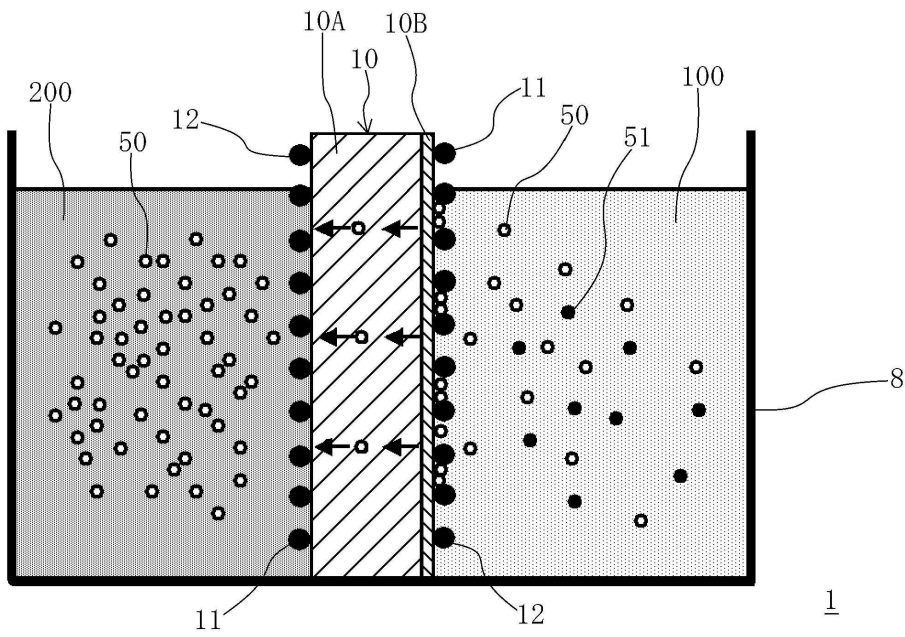
부호의 설명

- [0058]
- 1 Li(이온) 회수 장치
 - 2 전기투석 장치
 - 8, 9 처리조
 - 10, 110 선택 투과막(리튬 선택 투과막)
 - 10A, 110A 선택 투과막 본체
 - 10B, 110B Li 흡착층
 - 11 제 1 전극
 - 12 제 2 전극
 - 21 양이온 교환막
 - 22 부극
 - 23 정극
 - 50 Li 이온
 - 51 Na 이온
 - 70 양이온 교환막
 - 80 초리튬 이온 전도체 입자
 - 81 Li 흡착 물질 입자

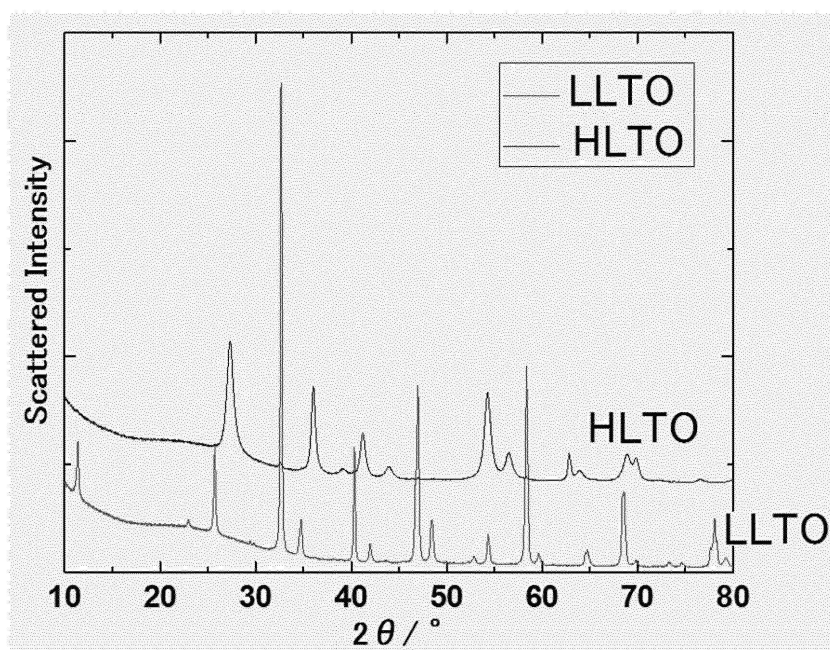
100 원액
200 회수액
300 원재료액
400 처리액

도면

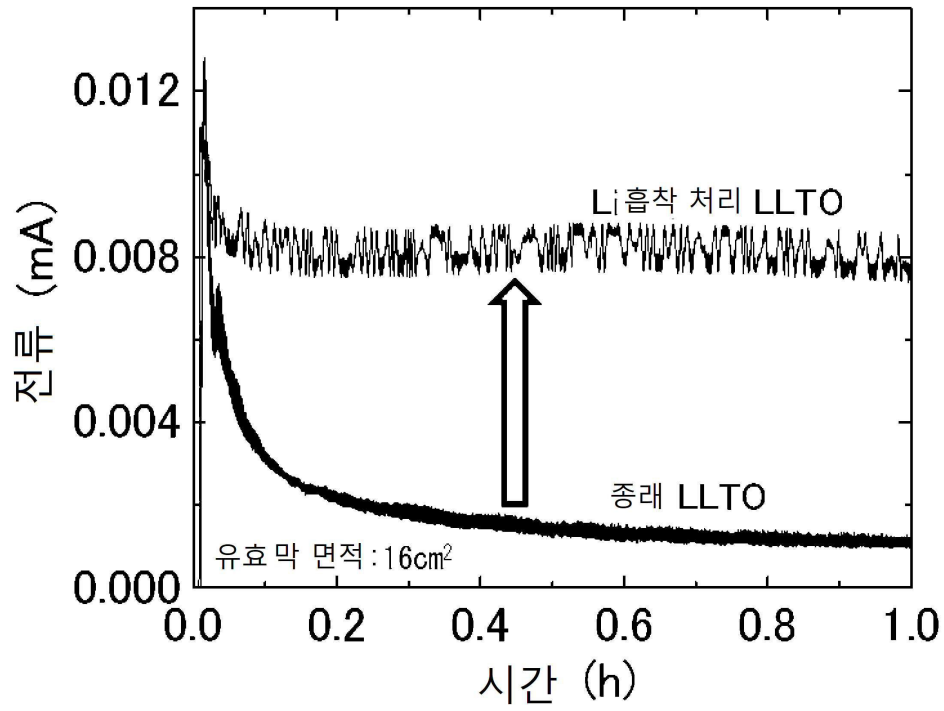
도면1



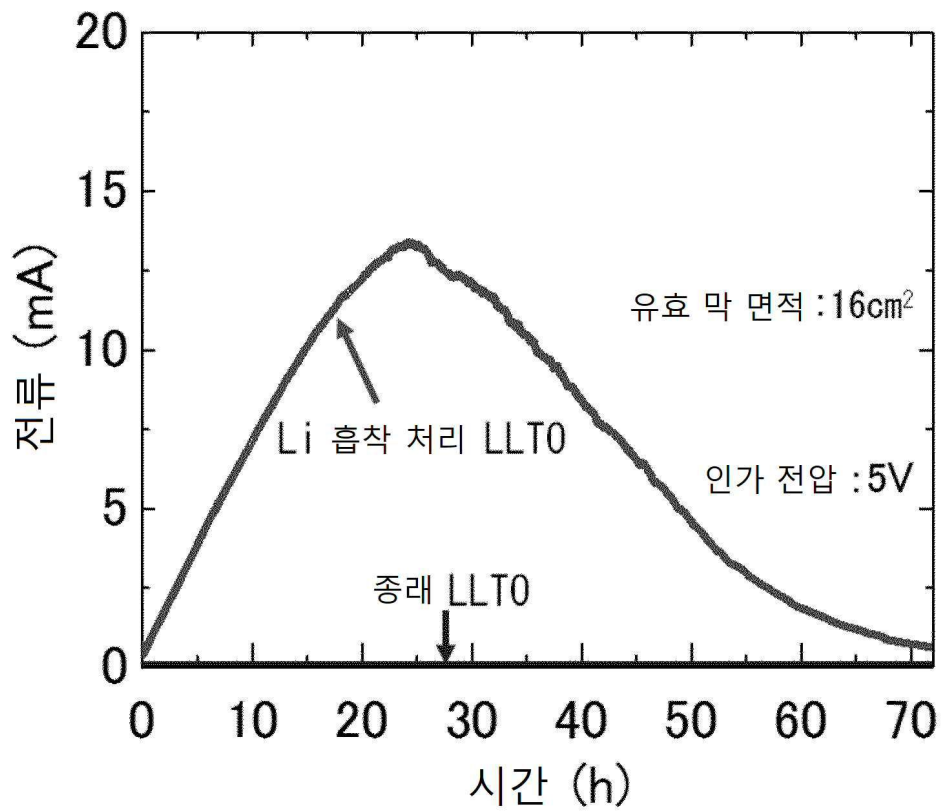
도면2



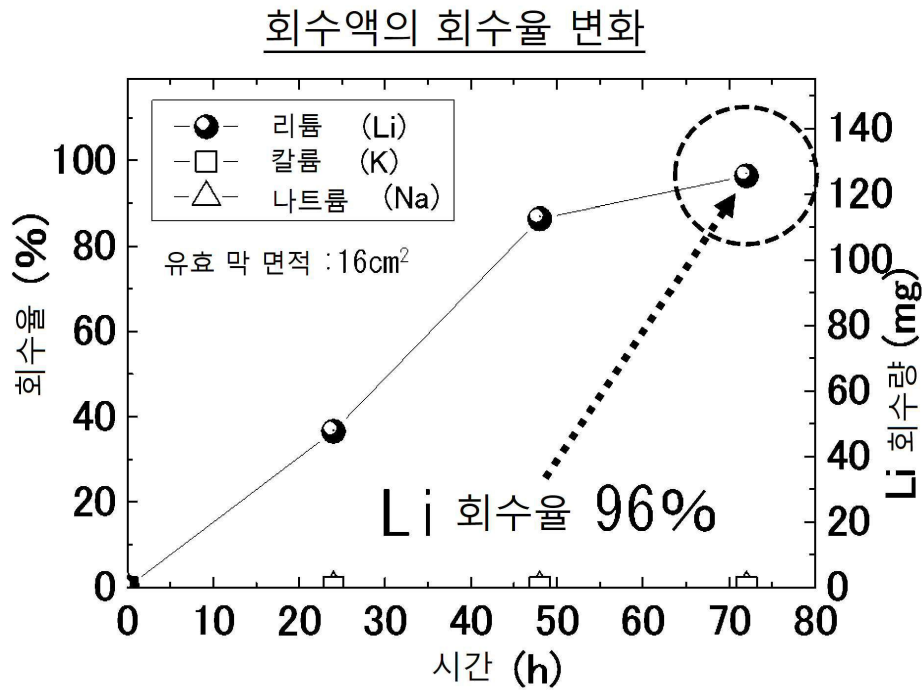
도면3



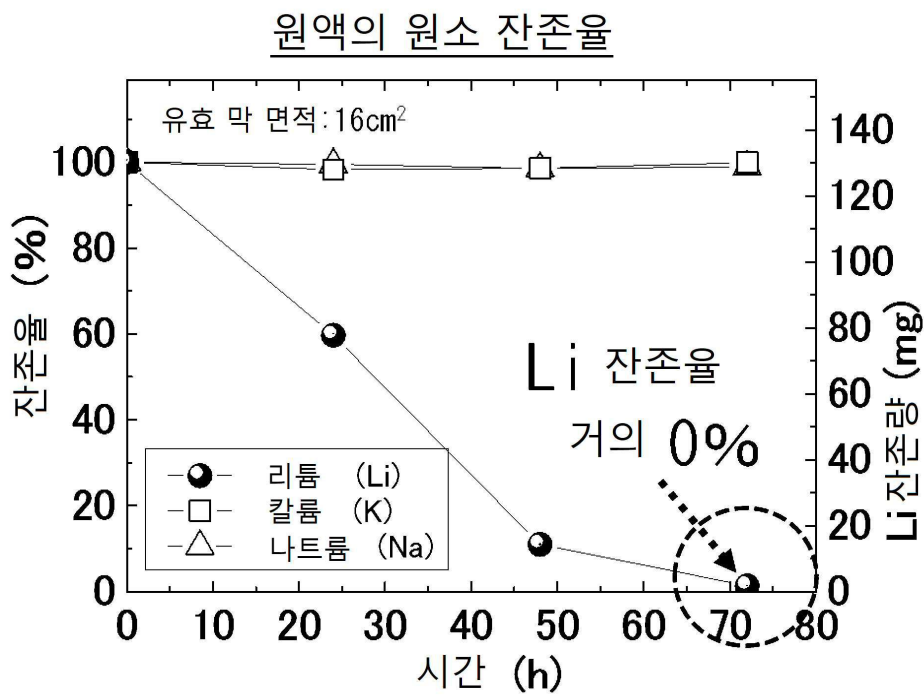
도면4



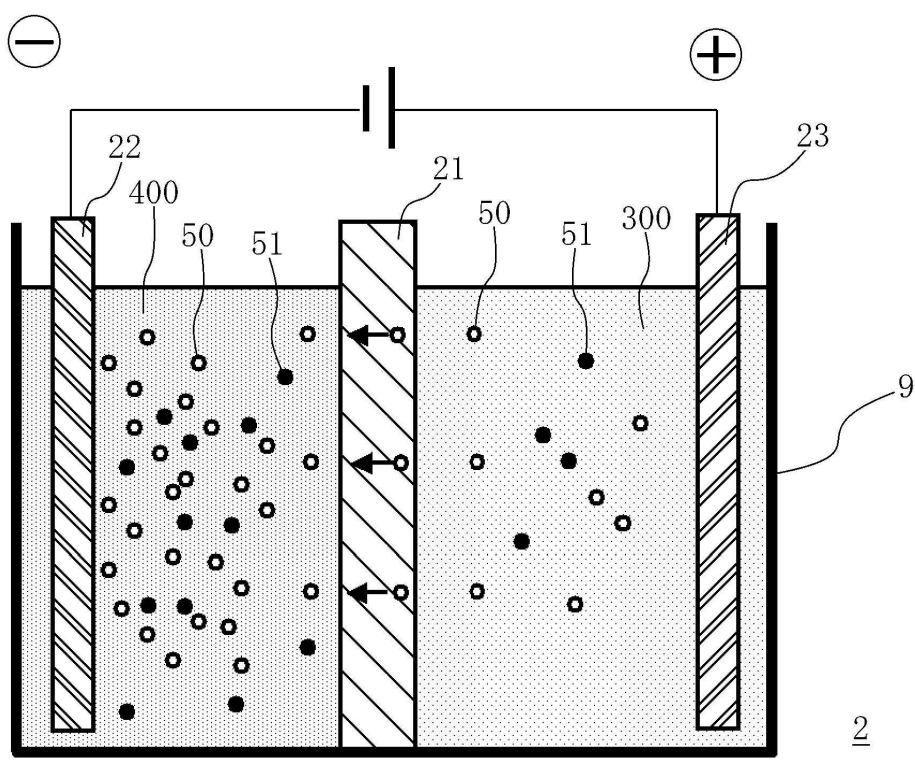
도면5



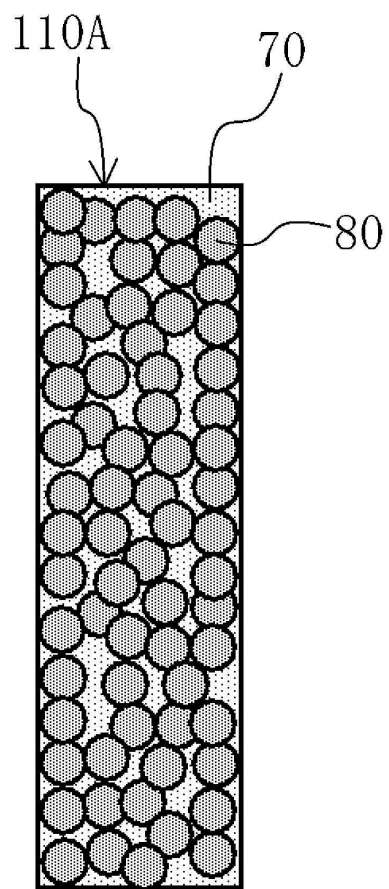
도면6



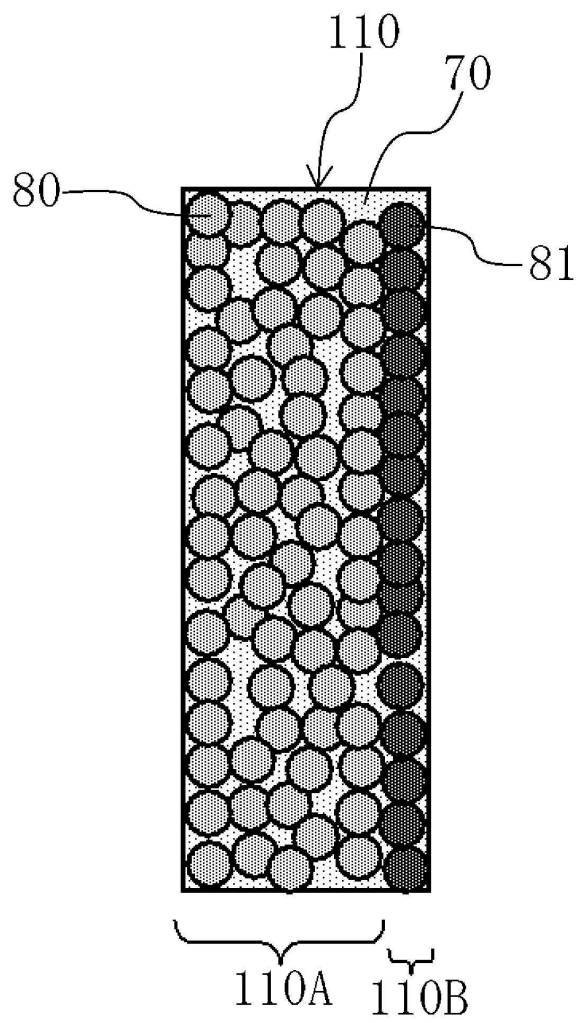
도면7



도면8a



도면8b



도면9

