

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190990 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/44 (2006.01) C25B 13/07 (2021.01)
B01D 61/46 (2006.01) C25B 9/21 (2021.01)
C01D 15/02 (2006.01) B09B 3/70 (2022.01)
C22B 26/12 (2006.01) C25B 1/46 (2006.01)
C22B 3/02 (2006.01) B09B 101/16 (2022.01)
C22B 3/20 (2006.01) C02F 1/469 (2023.01)

特願 2022-162823 2022年10月7日(07.10.2022) JP

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

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013395

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

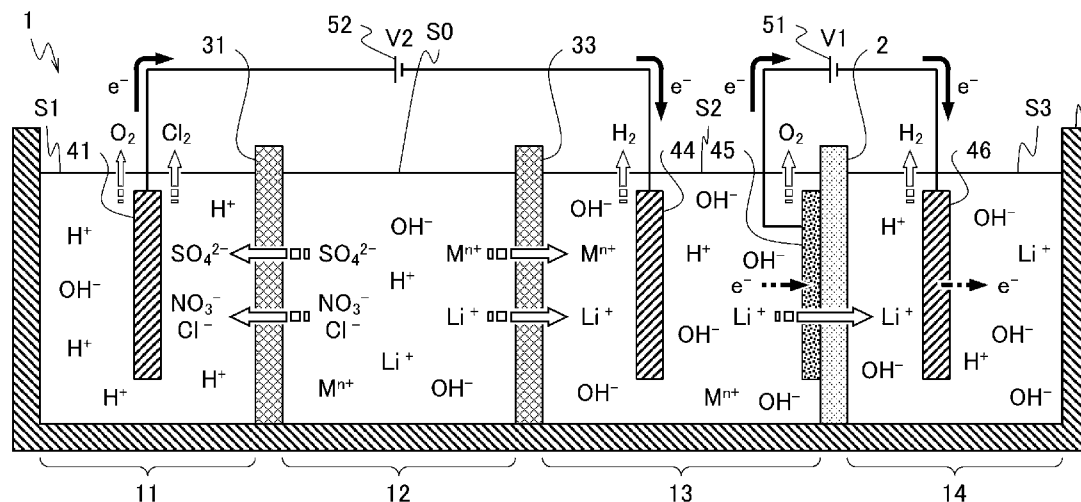
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-061425 2022年3月31日(31.03.2022) JP

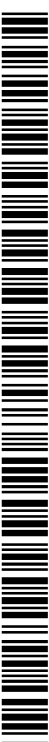
(74) 代理人: 弁理士法人磯野国際特許商標事務所(ISONO INTERNATIONAL PATENT)

(54) Title: LITHIUM RECOVERY DEVICE AND LITHIUM RECOVERY METHOD

(54) 発明の名称: リチウム回収装置およびリチウム回収方法



(57) Abstract: In this lithium recovery device 1, a processing tank 7 is provided that is partitioned into an acid recovery tank 11, a lithium supply tank 12, an alkali recovery tank 13, and a lithium recovery tank 14, in that order. The lithium recovery tank 14 and the alkali recovery tank 13 are partitioned by a lithium-ion-conducting electrolyte film 2 and the tanks 11, 12, 13 are partitioned by ion exchange films 31, 33. Power sources 51, 52 are respectively provided between electrodes 45, 46 provided within the tanks 13, 14 and between electrodes 41, 44



WO 2023/190990 A1

OFFICE, P.C.); 〒1020082 東京都千代田区一番町 2 1 一番町東急ビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

provided within the tanks 13, 14, the power sources being connected with the lithium recovery tank 14 side as the negative side. The power sources selectively cause Li^+ to migrate, from an aqueous solution S0 within the lithium supply tank 12 that contains Li^+ and other metal ions M^{n+} along with anions such as SO_4^{2-} , to an aqueous solution S3 within the lithium recovery tank 14.

(57) 要約: リチウム回収装置 1 は、酸回収槽 1 1、リチウム供給槽 1 2、アルカリ回収槽 1 3、リチウム回収槽 1 4、の順でリチウム回収槽 1 4 とアルカリ回収槽 1 3 とがリチウムイオン伝導性電解質膜 2 で仕切られると共に、槽 1 1、1 2、1 3 がイオン交換膜 3 1、3 3 で仕切られた処理槽 7 を備え、リチウム供給槽 1 2 内の Li^+ とそれ以外の金属イオン M^{n+} とを SO_4^{2-} 等の陰イオンと共に含有する水溶液 S 0 から、 Li^+ を選択的にリチウム回収槽 1 4 内の水溶液 S 3 へ移動させるために、槽 1 3、1 4 内に設けられた電極 4 5、4 6 間、槽 1 1、1 3 内に設けられた電極 4 1、4 4 間のそれぞれに、リチウム回収槽 1 4 側を負として接続した電源 5 1、5 2 を備える。

明 細 書

発明の名称： リチウム回収装置およびリチウム回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶液からリチウムイオンを選択的に回収するリチウム回収装置およびリチウム回収方法に関する。

背景技術

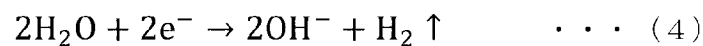
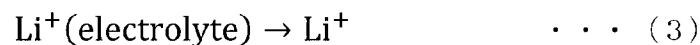
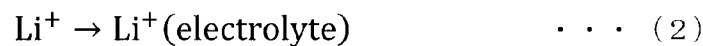
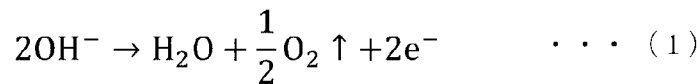
[0002] リチウム (Li) は、リチウムイオン二次電池や核融合炉の燃料等の原料として需要の高い資源であり、安定供給可能かつより安価な採取方法が求められている。Liの安定供給源としては、陽イオン Li^+ の形で溶存する海水等がある。また、リチウムイオン二次電池の主に正極が、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 等としてLiを含有することから、バッテリー寿命等により廃棄された電池からの安価な回収技術が期待されている。海水等からのLiの回収技術は、従来から吸着法が適用されているが、より選択性に優れた方法として、リチウムイオン伝導性を有する電解質膜を使用した電気透析法による回収が開発されている (例えば、特許文献1～5、非特許文献1)。

[0003] 特許文献1等に記載された電気透析法によるLi回収方法について、図18を参照して説明する。リチウム回収装置101は、リチウムイオン伝導性電解質膜 (以下、電解質膜) 2で処理槽107を供給槽111と回収槽112とに仕切り、供給槽111内の電極141と回収槽112内の電極142との間に電源151が電極141を正極にして接続されて構成されている。供給槽111にはLi源として海水等のLi供給用水溶液S0を投入し、回収槽112には純水等のLi回収用水溶液S3を投入する。

[0004] 電源151により電圧を印加すると、供給槽111のLi供給用水溶液S0においては、電極141の近傍で下式(1)の反応を、電解質膜2の表面で下式(2)の反応を、それぞれ生じる。一方、回収槽112のLi回収用水溶液S3においては、電解質膜2の表面で下式(3)の反応を、電極142の近傍で下式(4)の反応を、それぞれ生じる。なお、各式において、電

電解質膜 2 (electrolyte) に含まれているリチウムイオン (Li^+) を Li^+ (electrolyte) と表し、下式 (2) は溶液中の Li^+ が電解質膜 2 中へ移動する反応を示し、下式 (3) は電解質膜 2 中の Li^+ が溶液へ移動する反応を示す。その結果、 Li 供給用水溶液 S 0、電解質膜 2、および Li 回収用水溶液 S 3 のそれぞれに含まれる Li^+ の電気化学ポテンシャル差により、 Li 供給用水溶液 S 0 中から Li^+ が電解質膜 2 を透過して Li 回収用水溶液 S 3 へ移動する。電解質膜 2 は、格子欠陥サイトのサイズが小さいので、 Li^+ よりも径の大きい Na^+ 、 Ca^{2+} 等、 Li 供給用水溶液 S 0 に含有される Li^+ 以外の金属イオン M^{n+} を透過させない。したがって、 Li 供給用水溶液 S 0 から Li^+ が選択的に Li 回収用水溶液 S 3 へ移動し、回収槽 1 1 2 に Li^+ の水溶液 (水酸化リチウム水溶液) が得られる。

[化1]



[0005] 電気透析法による回収では、 Li 供給用水溶液 S 0 から電極 1 4 1、電極 1 4 2 から Li 回収用水溶液 S 3 へのそれぞれの電子 e^- の時間あたりの移動量が多いほど、式 (1)、式 (4) の反応が高速になって、 Li^+ の時間あたりの移動量 (Li^+ 移動度) も増加することになる。また、電解質膜 2 内に厚さ方向の電界を形成するために、電極 1 4 1、1 4 2 が、電解質膜 2 に接触させて設けられることが好ましく (特許文献 1)、その際、水溶液 S 0、S 3 が電解質膜 2 に接触するように網状等の多孔質構造を有する。ところが、電子 e^- の時間あたりの移動量を増加させようとして電源 1 5 1 の電圧を大きくして電解質膜 2 の両面の電位差がある値以上になると、電解質膜 2 が電子伝導性を発現して、電源 1 5 1 の負極から電極 1 4 2 を介して Li 回収用水溶液 S 3 に供給された電子 e^- の一部を、電解質膜 2 を経由して Li 供給用水

溶液S Oへ移動させるようになる。その結果、 $L i^+$ 移動度が印加電圧の増加分ほどには増加しない。そこで、本発明者らは、電解質膜に電子伝導性を発現させないために、電気透析のための電圧を電解質膜の両面から印加せず、図18に示すように電解質膜2の一方の面から離間した電極142による回路を形成して、電解質膜2の両面の電位差を抑制する技術を開発している（特許文献3）。すなわち、図18のリチウム回収装置101において、電極141または電極142を電解質膜2から離間させて配置する。このような構成によれば、電源151の電圧をある程度大きくしても電解質膜2の両面の電位差がそれほど大きくなり、したがって、電解質膜2が電子伝導性を発現し難く、 $L i^+$ 移動度を高くすることができる。

[0006] 本発明者らは一方で、電気透析のための電圧を電解質膜の両面に接触させた多孔質構造の電極で印加しつつ、回収槽内に電解質膜から離間させた電極をさらに設けて、この電極と回収槽側の多孔質構造の電極との間に適切な大きさの電圧を印加することにより、電解質膜がその両面間の電圧が高くても電子伝導性を発現しないことを見出し、電気透析のための電圧を高くして $L i^+$ 移動度をいっそう高くすることができる技術を開発している（特許文献4）。

[0007] また、電気透析法による回収方法では、 $L i^+$ 移動度が、電解質膜表面への $L i^+$ の拡散により律速されるので、電解質膜の $L i^+$ の供給側の面に接触する水溶液の $L i$ 濃度が低いと印加電圧に対して増加し難い。そのため、 $L i^+$ 濃度が低い海水等を $L i$ 源とすると、特許文献3、4に記載された技術でも、印加電圧に対して $L i^+$ 移動度が低くなる。そこで、本発明者らは、供給槽内に、電解質膜に接触させた多孔質構造の電極および電解質膜から離間させた電極を設けて、多孔質構造の電極と回収槽内に設けた電極との間に電気透析のための電圧を印加しつつ、供給槽内の2つの電極の間に適切な大きさの電圧を印加することにより、供給槽内の $L i$ 源において $L i^+$ を電解質膜近傍に偏在させて、 $L i^+$ 移動度の低下を抑制する技術を開発している（特許文献5）。

[0008] また、電気透析により Li^+ を電解質膜中で移動させるために必要な最小電圧（理論電圧）は、電解質膜を挟んで Li 回収側の水溶液（水酸化リチウム水溶液）に対して、 Li 供給側の水溶液の pH が低いほど大きくなる。したがって、 Li 供給側の水溶液の pH が低いほど、印加電圧に対して Li^+ 移動度が低下する。廃棄されたりチウムイオン二次電池（廃電池）等から電気透析法により Li を回収する場合、コバルト（ Co ）やニッケル（ Ni ）等の他の金属を回収する方法と同様に、廃電池を破碎、焙焼して硫酸（ H_2SO_4 ）等の強酸に溶解した溶解液を Li 供給用水溶液とすることができる。しかし、このような強酸を含有する溶解液は pH が低いので、電解質膜での Li^+ 移動度が印加電圧に対して低くなる。また、電解質膜が強酸に曝されて寿命が短くなる。また、海水等から Li を回収する場合も、回収が進行すると、 Li 回収用水溶液 S_3 が高濃度の水酸化リチウム水溶液となって、弱アルカリ性である海水に対して pH が高くなる。そこで、前記溶解液に水酸化ナトリウム（ NaOH ）等を添加して高 pH に調整して、 Li 回収（電気透析）に供する技術が開示されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特許第6233877号公報
特許文献2：特開2019-81953号公報
特許文献3：特開2019-141807号公報
特許文献4：国際公開第2022/239864号
特許文献5：国際公開第2023/027190号

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Kunugi S., Inaguma Y., Itoh M., "Electrochemical recovery and isotope separation of lithium ion employing lithium ion conductive perovskite-type oxides", Solid State Ionics, Vol. 122, Issues 1-4, pp. 35-39, July 1999

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献2に記載された技術では、Li供給用水溶液のLi回収に好適なpHは12～14とされ、多量のNaOHが必要であり、さらに、Li回収（電気透析）中に、Li含有水溶液から陽イオンであるLi⁺が抽出されることによりLi供給用水溶液が低pH化するので、継続してNaOHを添加する必要がある。また、Liを取り出した後の高アルカリ化された水溶液を、環境への負荷を低減するために排出前に中和する必要がある、NaOHと合わせてコスト高となり、工業的な実施が困難である。
- [0012] また、前記の廃電池の溶解液は、Coやアルミニウム（Al）等のLi以外の金属の陽イオンも多量に含有するので、これらの金属イオンと共に、硫酸イオン（SO₄²⁻）、硝酸イオン（NO₃⁻）、塩化物イオン（Cl⁻）等の陰イオンも多量に含有する。これらの陰イオンが、電圧の印加により正の電荷を帯びた電解質膜の表面に吸着して、Li⁺の移動を阻害する場合がある。また、このような水溶液は、電気透析によりLi⁺が取り出されると、溶液中の電荷の不均衡を補償するための式（1）の反応により、pHが低下してさらに強い酸となり、環境上や安全上の観点から、中和処理等、Li回収中も含めて適切な処理が必要となる。さらに、pHの低下により、溶解液中のCo等の金属イオンが析出物を生成して沈殿し、供給槽111内が懸濁し、Li⁺の移動が阻害される。
- [0013] 本発明は前記問題点に鑑みてなされたものであり、廃棄されたりチウムイオン二次電池等から、高い生産性かつ低コストで、安全に、電気透析法によりリチウムを回収することができるリチウム回収方法およびリチウム回収装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、鋭意研究により、Li源とするLi含有水溶液からSO₄²⁻等の陰イオンを除去してから、Li回収に供することに想到した。
- [0015] すなわち、本発明に係るリチウム回収装置は、1以上の酸回収槽、リチウ

ム供給槽、1以上のアルカリ回収槽、リチウム回収槽、の順で4以上の槽に仕切られた処理槽と、前記処理槽を、前記リチウム回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽とに仕切るリチウムイオン伝導性電解質膜と、前記アルカリ回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽または前記リチウム供給槽とに仕切り、リチウムイオンを少なくとも含む陽イオンを伝導する1以上のイオン交換膜と、前記酸回収槽とその隣の前記酸回収槽または前記リチウム供給槽とに仕切り、陰イオン伝導性を有する1以上のイオン交換膜と、前記処理槽内の、少なくとも前記リチウム回収槽とその反対側の端に配置された前記酸回収槽とにそれぞれ設けられた電極と、前記電極同士の間前記リチウム回収槽側を負として接続した1以上の電源と、を備え、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させ、前記イオン交換膜および前記リチウムイオン伝導性電解質膜のそれぞれがいずれか1つの前記電源の両極に接続した前記電極同士の間配置され、かつ前記電極同士の間他の前記電極が配置されていない構成とする。

[0016] 本発明に係るリチウム回収方法は、1以上の酸回収槽、リチウム供給槽、1以上のアルカリ回収槽、リチウム回収槽、の順で4以上の槽に仕切られた処理槽において、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させる方法である。そして、本発明に係るリチウム回収方法は、前記リチウム回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽とがリチウムイオン伝導性電解質膜で仕切られ、前記アルカリ回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽または前記リチウム供給槽とが、リチウムイオンを少なくとも含む陽イオンを伝導するイオン交換膜で仕切られ、前記酸回収槽とその隣の前記酸回収槽または前記リチウム供給槽とが、陰イオン伝導性を有するイオン交換膜で仕切られ、前記酸回収槽、前記リチウム供給槽、前記アルカリ回収槽、および前記リチウム回収槽のうちの2以上の槽内に設けられた電極同士の間接続した1以上の電源が、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面間および前記イオン交換膜のそれ

それぞれの両面間に、前記リチウム回収槽側が低い電位差を生じさせる電圧を印加して、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを、前記アルカリ回収槽に収容した水または水溶液を経由して前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させる。

発明の効果

[0017] 本発明に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法によれば、海水からだけでなく、廃電池からのリチウム回収も、低コストかつ高い生産性で、安全に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の第1実施形態に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係るリチウム回収方法を説明する、図1に示すリチウム回収装置の概略図である。

[図3]本発明の第1実施形態の第1の変形例に係るリチウム回収装置の構成およびリチウム回収方法を説明する概略図である。

[図4]本発明の第1実施形態に係るリチウム回収方法を説明する、図2に示すリチウム回収装置の概略図である。

[図5]本発明の第1実施形態の第2の変形例に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略図である。

[図6]本発明の第1実施形態の第3の変形例に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略図である。

[図7]本発明の第2実施形態に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略図である。

[図8]本発明の第3実施形態に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略図である。

[図9]本発明の第3実施形態に係るリチウム回収方法を説明する、図8に示すリチウム回収装置の概略図である。

[図10]本発明の第4実施形態に係るリチウム回収装置の構成を説明する概略

図である。

[図11]本発明の第4実施形態に係るリチウム回収方法を説明する、図10に示すリチウム回収装置の概略図である。

[図12]本発明の第4実施形態の変形例に係るリチウム回収装置の構成およびリチウム回収方法を説明する概略図である。

[図13]本発明に係る実施例におけるイオン交換膜での陽イオンの時間あたりのリチウムイオン換算移動量の推移を表すグラフである。

[図14]本発明に係る実施例におけるリチウムの時間あたりの回収量の推移を表すグラフである。

[図15]比較例におけるリチウムの時間あたりの回収量の推移を表すグラフである。

[図16]本発明に係る実施例および比較例におけるリチウムの時間あたりの回収量の推移を表すグラフである。

[図17]本発明に係る実施例および比較例における温度の推移を表すグラフである。

[図18]電気透析法による、従来のリチウム回収方法を説明するリチウム回収装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法を実施するための形態について、図を参照して説明する。図面においては、説明を明確にするために、特定の要素の大きさ等を誇張していることがあり、また、形状を単純化していることがある。また、各実施形態の説明において、前の実施形態と同一の要素については、同一の符号を付し、説明を適宜省略する。

[0020] 〔第1実施形態〕

(リチウム回収装置)

図1に示すように、本発明の第1実施形態に係るリチウム回収装置1は、処理槽7、処理槽7を槽11、12、13、14の順に4つに仕切るイオン交換膜31、33および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、電

解質膜 2 で仕切られた槽 1 3, 1 4 の各槽内で電解質膜 2 に接触または対向して設けられた電極 4 5, 4 6、槽 1 1 内に設けられた電極 4 1、槽 1 3 内に電極 4 5 と離間して設けられた電極 4 4、電極 4 5, 4 6 間に接続された Li^+ 移動用電源 (第 1 電源) 5 1、電極 4 1, 4 4 間に接続されたイオン移動用電源 (電源) 5 2、ならびに、槽 1 1, 1 2, 1 3, 1 4 毎に設けられた循環装置 (循環槽および循環手段) 8 1, 8 2, 8 3, 8 4 を備える。槽 1 1 は酸回収槽であり、酸回収用水溶液 S 1 を収容する。槽 1 2 は供給槽 (リチウム供給槽) であり、 Li 供給用水溶液 S 0 を収容する。槽 1 3 はアルカリ回収槽であり、アルカリ回収用水溶液 S 2 を収容する。槽 1 4 は Li 回収槽 (リチウム回収槽) であり、 Li 回収用水溶液 S 3 を収容する。電源 5 1, 5 2 はそれぞれ、 Li 回収槽 1 4 側を負として接続する。

[0021] Li 供給用水溶液 S 0 は、 Li 源であり、リチウムイオン (Li^+) およびそれ以外の金属イオン M^{n+} を含有する水溶液である。このような水溶液として、例えば、使用済みリチウムイオン二次電池等を破砕、焙焼して硫酸 (H_2SO_4) 等の強酸に溶解した溶解液が挙げられる。または、 Li 供給用水溶液 S 0 は、海水、海水から食塩を採取した後の廃棄かん水、温泉水等の地下水を適用することができる。 Li 供給用水溶液 S 0 がリチウムイオン二次電池の溶解液であれば、 Li^+ 以外の金属イオン M^{n+} は、 Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} 等であり、また、硫酸イオン (SO_4^{2-})、またはさらに塩化物イオン (Cl^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、フッ化物イオン (F^-) 等の陰イオンを含有する。また、 Li 供給用水溶液 S 0 が海水であれば、金属イオン M^{n+} は、 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等である。

[0022] 酸回収用水溶液 S 1 は、 Li 供給用水溶液 S 0 に含有される、水酸化物イオン (OH^-) 以外の陰イオン、特に、水溶液を強酸にする SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 等を収容するための溶液である。酸回収用水溶液 S 1 は、リチウム回収装置 1 の運転開始時において、例えば純水である。または、運転開始直後における陰イオンの酸回収用水溶液 S 1 への移動を円滑に進行させるために、酸回収用水溶液 S 1 は、運転開始時においてある程度高い電子伝導性を有

しているように、 SO_4^{2-} 等の陰イオンが溶解した酸性水溶液としてもよい。アルカリ回収用水溶液S2は、Li供給用水溶液S0から回収した Li^+ を含む陽イオンを收容するための溶液であり、リチウム回収装置1における二次的なLi源である。アルカリ回収用水溶液S2は、 OH^- 以外の陰イオン、特にハロゲン化物イオンを含有しない水溶液が好ましく、リチウム回収装置1の運転開始時において、例えば純水である。または、運転開始直後における陽イオンのアルカリ回収用水溶液S2への移動を円滑に進行させるために、アルカリ回収用水溶液S2は、運転開始時においてある程度高い電子伝導性を有しているように、水溶性の金属イオンである Li^+ や Na^+ が溶解した水溶液としてもよい。すなわち、アルカリ回収用水溶液S2は、水酸化リチウム（ LiOH ）水溶液や水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液とし、 LiOH 水溶液であることが好ましい。

[0023] Li回収用水溶液S3は、Li供給用水溶液S0から回収した Li^+ を收容するための溶液である。金属の中からLiのみを選択的に得るために、Li回収用水溶液S3は、 Li^+ 以外の金属イオン（ Na^+ 等）を含有しない水溶液が好ましく、さらに、 OH^- 以外の陰イオン、特にハロゲン化物イオンを含有しない水溶液が好ましく、リチウム回収装置1の運転開始時において、例えば純水である。または、運転開始直後における Li^+ の移動を円滑に進行させるために、リチウム回収装置1の運転開始時において、Li回収用水溶液S3は Li^+ を含有する水溶液（水酸化リチウム（ LiOH ）水溶液）であることが好ましい。

[0024] 電解質膜2は、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、Li供給用水溶液S0に含有される Li^+ 以外の金属イオン M^{n+} が伝導しない電解質であり、さらに電子 e^- が伝導しないことが好ましい。さらに好ましくは、電解質膜2は、これらの性質を有するセラミックス製の電解質である。具体的には、リチウムランタンチタン酸化物（ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、LLTOとも称される）等が挙げられる。このような電解質膜2は、一定の割合で格子欠陥を有し、この格子欠陥サイトのサイズが小さいので、 Li^+ 以外の金属イオン M^{n+} は Li^+ よ

りも径が大きいので伝導しない。

[0025] 処理槽 7 を酸回収槽 1 1 と供給槽 1 2 とに仕切るイオン交換膜 3 1 は、 Li 供給用水溶液 S 0 に含有される陰イオンの少なくとも 1 種を伝導し、この陰イオンが水酸化物イオン (OH^-) 以外の陰イオンを含むことが好ましい。特に、 Li 供給用水溶液 S 0 が水溶液を強酸にする SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 等を含む場合には、イオン交換膜 3 1 はこれらの陰イオンを伝導することが好ましい。これにより、リチウム回収装置 1 の運転による供給槽 1 2 の Li 供給用水溶液 S 0 の低 pH 化を抑制し、また、酸回収槽 1 1 で、硫酸等の強酸を酸回収用水溶液 S 1 として回収することができる。イオン交換膜 3 1 は、陰イオンを透過させて陽イオンを遮蔽する陰イオン交換膜を適用することができる。陰イオン交換膜は公知のものを適用することができ、例えば、SELEMION (登録商標) AMV (AGC エンジニアリング株式会社製)、NEOSEPTA ASE (株式会社アストム製) が挙げられる。イオン交換膜 3 1 は、 Li 供給用水溶液 S 0 の pH に対応したものを選択する。

[0026] 処理槽 7 をアルカリ回収槽 1 3 と供給槽 1 2 とに仕切るイオン交換膜 3 3 は、 Li^+ を少なくとも含む陽イオンを伝導する。これにより、アルカリ回収槽 1 3 のアルカリ回収用水溶液 S 2 に SO_4^{2-} 等の陰イオンが含まれないようにする。イオン交換膜 3 3 は、陽イオンを透過させて陰イオンを遮蔽する陽イオン交換膜、 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等の 1 価の陽イオンのみを透過させる 1 価陽イオン選択透過性イオン交換膜、1 価のイオンを透過させるバイポーラ型 1 価イオン選択透過性イオン交換膜等を適用することができる。これらのイオン交換膜は公知のものを適用することができ、例えば、陽イオン交換膜として SELEMION (登録商標) CMV, CMVN, CMTE (以上、AGC エンジニアリング株式会社製)、NEOSEPTA CSE (株式会社アストム製)、1 価陽イオン選択透過性イオン交換膜として SELEMION (登録商標) CS0 (AGC エンジニアリング株式会社製)、CXP-S (株式会社アストム製)、バイポーラ型 1 価イオン選択透過性イオン交換膜として NEOSEPTA CIMS (株式会社アストム製) が挙げられる。イオン交換膜 3 3 は、高 pH 化したアルカリ回収用水溶液 S 2 が接触するの

で、強アルカリ性に十分な耐性を有するものが好ましい。

[0027] 電極41, 44, 45, 46は、イオン交換膜31、イオン交換膜33、および電解質膜2のそれぞれの両面間に、Li回収槽14側が低い電位差を生じさせる電圧を印加するための電極である。そのために、リチウム回収装置1は、少なくとも処理槽7の両端の槽11, 14の各槽内に電極41, 46を備え、さらにアルカリ回収槽13内に電極44, 45を備える。電極41と電極44は、イオン移動用電源52に接続し、間に2枚のイオン交換膜31, 33をまとめて挟むように、電極41が酸回収槽11内に、電極44がアルカリ回収槽13内に、それぞれ設けられる。電極(第2電極)45と電極(第1電極)46は、Li⁺移動用電源51に接続し、間に電解質膜2を挟むように、電極45が電解質膜2の供給槽12側の面に、電極46が電解質膜2のLi回収槽14側の面に、それぞれ接触または対向して設けられ、対になって電解質膜2の両面間に電圧を印加する。すなわち、イオン交換膜31, 33および電解質膜2のそれぞれが、いずれか1つの電源(イオン移動用電源52またはLi⁺移動用電源51)の両極に接続した電極同士の間配置された構成となる。電極41と電極44、電極45と電極46は、それぞれ互いに平行に配置されることが好ましい。

[0028] 電極41は酸回収用水溶液S1中で、電極44, 45はアルカリ回収用水溶液S2中で、電極46はLi回収用水溶液S3中で、リチウム回収装置1の運転後(Li回収後)を含め、電圧印加時にも安定な電極材料で形成される。例えば、酸回収用水溶液S1は、Li供給用水溶液S0に含有される水酸化物イオン(OH⁻)以外の陰イオンにより、硫酸(H₂SO₄)、塩酸(HCl)、フッ化水素酸(HF)、硝酸(HNO₃)等の水溶液となる。アルカリ回収用水溶液S2は、Li供給用水溶液S0に含有されるLi⁺およびそれ以外の金属イオンMⁿ⁺により、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液や水酸化リチウム(LiOH)水溶液となる。Li回収用水溶液S3は水酸化リチウム(LiOH)水溶液になる。

[0029] 電極41, 44は、一例として図1に示すように、イオン交換膜31, 3

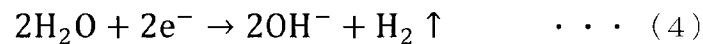
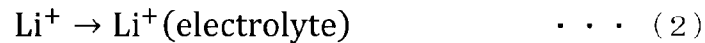
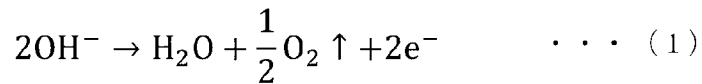
3から離間して配置することができ、イオン交換膜31、33の表面全体に水溶液S1、S2が接触することができる。電極41、44は、槽11、13内でイオン交換膜31、33の表面に接触する水溶液S1、S2が入れ替わり続けるように、水溶液が通り抜ける網目状等の形状であることが好ましい。また、電極44は、同じアルカリ回収槽13内に設けられる電極45と離間して配置され、そのために、アルカリ回収槽13、すなわちイオン交換膜33と電解質膜2の間隔は、処理槽7の仕切り方向（図1の左右方向）に十分な長さに設計する。

[0030] 電極45および電極46は、一方または両方が多孔質構造を有して電解質膜2に接触していることが好ましく、一方が電解質膜2に接触して他方が離間していることがより好ましい。さらに好ましくは、図1に示すように、電極45が、電解質膜2の供給槽12側の面に接触して、すなわちアルカリ回収槽13内に設けられ、電極46がLi回収槽14内で、電解質膜2から離間して設けられる。さらに、電極46は電解質膜2と平行に配置されることが好ましい。

[0031] 電極45は、電解質膜2に接触して設けられ、電解質膜2の広い範囲に電圧を印加する一方で、電解質膜2の表面の十分な面積にアルカリ回収用水溶液S2が接触するように、網状等の多孔質構造を有することが好ましい。電極45は、電子伝導性を有し、さらに下式(1)の反応および下式(2)の反応に対する触媒活性を有する材料が好ましく、また、前記形状への加工が容易な材料で形成されることが好ましい。電極45は、このような電極材料として、例えば白金(Pt)が好ましい。電極46は、Li回収槽14内に、電解質膜2に接触しないように配置され、一方で電解質膜2との間隔が長くないことが好ましく、また、電解質膜2と平行に配置されることが好ましい。電極46は、Li回収用水溶液S3との接触面積を多くすると共に、Li回収槽14内で電解質膜2の表面に接触するLi回収用水溶液S3が入れ替わり続けるように、水溶液が通り抜ける網目状等の形状であることが好ましい。電極46は、電子伝導性を有し、さらに下式(4)の反応に対する触

媒活性を有する材料が好ましく、また、前記形状への加工が容易な材料で形成されることが好ましい。電極46は、このような電極材料として、例えば白金(Pt)が好ましく、または、下式(4)の反応が生じる電位よりも低い電位で安定な炭素(C)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、またはステンレス鋼を適用することもでき、これらの表面に触媒として機能するPtの微粒子を担持させたものがより好ましい。

[化2]



[0032] Li⁺移動用電源(第1電源)51およびイオン移動用電源52は直流電源装置であり、Li⁺移動用電源51は電極45、46間に、イオン移動用電源52は電極41、44間に、それぞれLi回収槽14側を負として接続する。すなわち、Li⁺移動用電源51は、正極が電極45に接続し、負極が電極46に接続する。イオン移動用電源52は、正極が電極41に接続し、負極が電極44に接続する。Li⁺移動用電源51は、電解質膜2の両面間に電圧V1を印加して、電解質膜2にLi⁺を伝導させるための電位勾配を生じさせる。イオン移動用電源52は、2枚のイオン交換膜31、33にまとめて電圧V2を印加して、イオン交換膜31、33のそれぞれの両面間にLi回収槽14側が低い電位差を形成して、Li供給用水溶液S0に含有される陰イオンを酸回収用水溶液S1へ、Li供給用水溶液S0に含有される金属イオンをアルカリ回収用水溶液S2へ、それぞれ移動させる。また、Li⁺移動用電源51およびイオン移動用電源52に定電流源を適用することにより、電解質膜2でのLi⁺の移動、イオン交換膜31、33での陰イオン、陽イオンの移動のそれぞれについて、時間あたりの移動量を一定に維持することができる。

[0033] 処理槽7は、Li供給用水溶液S0、およびリチウム回収装置1の運転後

(Li回収後)を含めた水溶液S1, S2, S3に接触しても腐食等の変質のない材料からなる。例えば、Li回収用水溶液S3は水酸化リチウム(LiOH)水溶液になる。そして、処理槽7は、必要な処理能力に対応した容積を有していればよく、形状等は特に限定されない。

[0034] 循環装置81は、運転中に、酸回収用水溶液S1を酸回収槽11内で入れ替わり続けるように循環させる装置であり、処理槽7外に設けられた循環槽、およびその槽内と酸回収槽11内とで酸回収用水溶液S1を循環させるポンプを備える。すなわち、循環装置81は、酸回収槽11に連通するパイプ等の循環経路を介してポンプにより循環槽内の液体を循環または供給できるように配置されていけばよく、その構成は制限されない。なお、図1では、循環装置81が酸回収槽11の下方に示されているが、模式的に例示しており配置が特定されるものではない(他の循環装置82, 83, 84も同様である)。さらに、循環装置81は、必要に応じて酸回収槽11内の液量の減少を補填し、また、酸回収用水溶液S1を純水等と交換することにより、酸回収槽11内の酸回収用水溶液S1の低pH化(強酸化)を抑制することができる。同様に、循環装置82は、Li供給用水溶液S0を供給槽12内で入れ替わり続けるように循環させる装置である。循環装置83, 84は、水溶液S2, S3を槽13, 14内で入れ替わり続けるように、また、電極45, 46および電解質膜2に接触する水溶液S2, S3が入れ替わり続けるように、循環させる装置である。また、循環装置83はLi⁺以外の金属イオンMⁿ⁺を、循環装置84はLi⁺を、それぞれ沈殿させる沈殿槽、および沈殿物を槽13, 14に戻さないための濾過器を備えていてもよい。特に循環装置83は、アルカリ回収用水溶液S2中にNa⁺を除く金属イオンMⁿ⁺の水酸化物が沈殿するので、これを回収することが好ましい。循環装置84の沈殿槽は、例えば、炭酸ガス(CO₂)バブリング等により炭酸リチウム(Li₂CO₃)を生成し、析出させる。または、循環装置81, 82, 83, 84は、各槽内で回転するスクリーを備える公知の攪拌機を適用することができ、それぞれ必要に応じた構成とする。例えば、Li供給用水溶液S0が海水である

場合、循環装置 8 2 は、循環槽を備える代わりに、海中に開放された構造であってもよい。

[0035] リチウム回収装置 1 はさらに、電解質膜 2 を所定温度とするために、Li 回収用水溶液 S 3 またはアルカリ回収用水溶液 S 2 を介して電解質膜 2 を加熱する加熱装置を備えていてもよい。加熱装置は、液体を加熱する公知のヒーターを適用することができ、温度調整機能を有することが好ましい。加熱装置は、例えば、Li 回収槽 1 4 内の Li 回収用水溶液 S 3、またはアルカリ回収槽 1 3 内のアルカリ回収用水溶液 S 2 に浸漬して設置される投込式（浸漬式）である。または、循環装置 8 3 または循環装置 8 4 の循環槽内の水溶液を加熱してもよい。加熱装置は、電解質膜 2 を所定の温度にすることができればよく、Li 回収用水溶液 S 3 やアルカリ回収用水溶液 S 2 を均一な液温としなくてよい。ただし、アルカリ回収用水溶液 S 2 の液温を、イオン交換膜 3 3 の適用温度範囲とする。電解質膜 2 の温度は、水溶液 S 3、S 2 の凝固点以上沸点未満であればよく、後記するように高温であることが好ましい。

[0036] リチウム回収装置 1 はさらに、運転中の水溶液 S 0、S 1、S 2、S 3 の液量の変動を感知するために、液面センサ等を備えていてもよい。また、運転中に、大気中の二酸化炭素（ CO_2 ）が意図せずアルカリ回収用水溶液 S 2 や Li 回収用水溶液 S 3 に溶解して、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）等が析出すると、水溶液 S 2、S 3 の導電性が低下して好ましくないので、これを防止するために、リチウム回収装置 1 は、水溶液 S 2、S 3 が大気に曝露しないように構成されていることが好ましい。また、リチウム回収装置 1 は、運転中に、式（1）、式（3）の反応により O_2 や H_2 が発生し、これらのガスを内部に充満しないように排気する排気手段を備えていることが安全上好ましい。さらに、Li 供給用水溶液 S 0 が塩化物イオン（ Cl^- ）を含有する場合には、塩素（ Cl_2 ）が発生し得るので（後記変形例参照）、これを副生成物として回収することもできる。そのために、リチウム回収装置 1 は、水溶液 S 0、S 1、S 2、S 3 から発生した気体を処理槽 7 の外部へ排気し、かつ外

気を流入させないように、例えば処理槽 7 の槽 1 1, 1 2, 1 3, 1 4 のそれぞれに逆止弁を設けることが好ましい。リチウム回収装置 1 においては、酸回収槽 1 1 から O_2 , Cl_2 が、アルカリ回収槽 1 3 から O_2 , H_2 が、Li 回収槽 1 4 から H_2 が、それぞれ回収し得る。

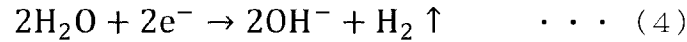
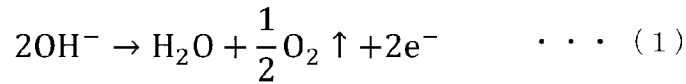
[0037] 図 1 および図 2 においては、リチウム回収装置 1 は、処理槽 7 の槽 1 1, 1 2, 1 3, 1 4 が直線状に配置されているが、それぞれ異なる電源 5 1, 5 2 に接続した 2 つの電極 4 4, 4 5 が設けられているアルカリ回収槽 1 3 で、例えば 90° 屈曲させた構造とすることもできる。詳しくは、イオン交換膜 3 3 と電解質膜 2 が互いに垂直に配置されてアルカリ回収槽 1 3 を仕切り、電極 4 4 と電極 4 5 も互いに垂直に配置される。

[0038] (リチウム回収方法)

本発明の第 1 実施形態に係るリチウム回収方法について、図 2 を参照して説明する。本実施形態に係るリチウム回収方法は、図 1 に示す第 1 実施形態に係るリチウム回収装置 1 により、以下のように行う。なお、図 2 において、循環装置 8 1 ~ 8 4 は省略する。

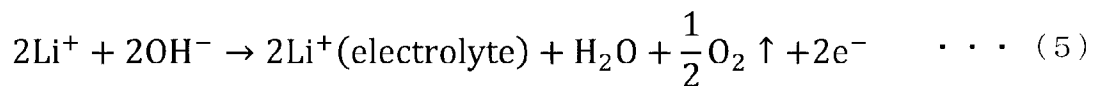
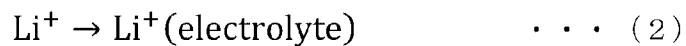
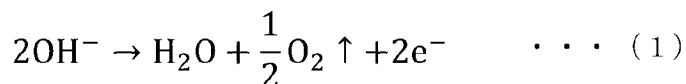
[0039] リチウム回収装置 1 において、 Li^+ 移動用電源 5 1 は、電極 4 5 に、電極 4 6 に対して正の電圧 V_1 ($+V_1$) を印加する。また、イオン移動用電源 5 2 は、電極 4 1 に、電極 4 4 に対して正の電圧 V_2 ($+V_2$) を印加する。電圧 $+V_2$ の印加により、供給槽 1 2 の Li 供給用水溶液 S_0 中の SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 等の陰イオンが、イオン交換膜 3 1 を透過して酸回収槽 1 1 の酸回収用水溶液 S_1 に移動する。同時に、Li 供給用水溶液 S_0 中の Li^+ 等の陽イオンが、イオン交換膜 3 3 を透過してアルカリ回収槽 1 3 のアルカリ回収用水溶液 S_2 に移動する。また、電圧 V_2 がある値以上に大きいと、電極 4 1 近傍で、下式 (1) の反応を生じて O_2 が発生し、さらに Li 供給用水溶液 S_0 が塩化物イオン (Cl^-) を含有していると、下式 (7) の反応を生じて塩素 (Cl_2) が発生する。同時に、電極 4 4 近傍で下式 (4) の反応を生じて H_2 が発生する。

[化3]



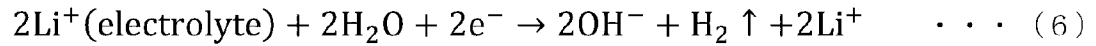
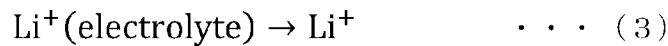
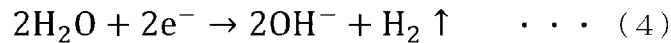
[0040] また、電圧+V1の印加により、アルカリ回収用水溶液S2において、以下の反応が生じる。電極45の近傍では、アルカリ回収用水溶液S2中の水酸化物イオン(OH⁻)が、下式(1)の反応を生じて、水(H₂O)と酸素(O₂)を発生させて、電極45へ電子e⁻を放出させる。アルカリ回収用水溶液S2においては、OH⁻が減少したことに伴い、電荷のバランスを保つために、アルカリ回収用水溶液S2中のLi⁺が電解質膜2中へ移動する下式(2)の反応を、電解質膜2の表面すなわち電極45の近傍で生じる。アルカリ回収用水溶液S2では、下式(1)の反応と下式(2)の反応を総合して、下式(5)の反応を生じることになる。

[化4]



[0041] 一方、Li回収槽14のLi回収用水溶液S3においては、電圧+V1の印加により以下の反応が生じる。電極46の近傍では、Li回収用水溶液S3中のH₂Oが電子e⁻を供給されることにより、下式(4)の反応を生じて、水素(H₂)とOH⁻を発生させる。Li回収用水溶液S3においては、OH⁻が増加したことに伴い、電荷のバランスを保つために、電解質膜2中のLi⁺がLi回収用水溶液S3に移動してくる下式(3)の反応を生じる。Li回収用水溶液S3では、下式(3)の反応と下式(4)の反応を総合して、下式(6)の反応を生じることになる。

[化5]



[0042] 式(2)の反応から式(3)の反応まで、すなわち、アルカリ回収用水溶液S2中のLi⁺の電解質膜2の表面から内部への浸入、電解質膜2中でのLi⁺の移動、および電解質膜2中のLi⁺のLi回収用水溶液S3への移動は、次のように進行する。電圧+V1の印加により、式(2)の反応として、アルカリ回収用水溶液S2中のLi⁺が電解質膜2の表面における格子欠陥サイトに潜り込む。そして、電圧+V1の印加により、電解質膜2には反対側(Li回収槽14側)の面の電位が低い電位勾配があるので、表面の格子欠陥サイトに潜り込んだLi⁺は、電解質膜2の深部側の近傍の格子欠陥サイトへ飛び移る(ホッピングする)。このように、Li⁺は、電解質膜2の格子欠陥サイトからその近傍の格子欠陥サイトへの移動を繰り返して、最終的に式(3)の反応として、Li回収槽14側の面の格子欠陥サイトからLi回収用水溶液S3中へ移動する。そして、電解質膜2のアルカリ回収槽13側の面の格子欠陥サイトのLi⁺が電解質膜2の深部へ移動したことにより、空いた格子欠陥サイトに、その近傍に吸着していた別のLi⁺やアルカリ回収用水溶液S2中のLi⁺が潜り込んで、これらのLi⁺が同様に電解質膜2中を移動する。

[0043] 本実施形態に係るリチウム回収方法においては、電圧V1を水の電気分解反応が発生する電圧以上とすることにより、式(1)の反応および式(4)の反応が生じて、Li⁺が電解質膜2中を移動する。水の電気分解反応が発生する電圧は、アルカリ回収用水溶液S2とLi回収用水溶液S3が同じpH(水素イオン濃度)において+1.229V(25℃)であり、実際には、電極45、46のそれぞれの電極反応過電圧を決定する電極性能等により、電圧V1は、理論電圧である1.229Vよりも数百mV大きい値以上に設

定する必要がある。また、アルカリ回収用水溶液 S 2 が L i 回収用水溶液 S 3 に対して p H が高いほど、水の電気分解反応が発生する電圧が小さくなる。本実施形態に係るリチウム回収方法においては、L i 供給用水溶液 S 0 中の L i + を、他の陽イオンと共にイオン交換膜 3 3 を透過させてアルカリ回収用水溶液 S 2 に移動させてから、電解質膜 2 中を移動させる。このような手順により、L i 供給用水溶液 S 0 が S O₄²⁻等、O H⁻以外の陰イオンを含有していても、電解質膜 2 の L i + の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液 S 2 には S O₄²⁻等が含有しない。したがって、電解質膜 2 のこの面にこのような O H⁻以外の陰イオンが吸着することがなく、電解質膜 2 での L i + の移動が阻害されず、また、アルカリ回収用水溶液 S 2 を高 p H とすることができ、電圧 V 1 を小さく設定しても L i + を L i 回収用水溶液 S 3 に移動させることができる。また、L i 供給用水溶液 S 0 から L i + を含む陽イオンだけでなく S O₄²⁻等の陰イオンも並行して取り出すので、リチウム回収装置 1 の運転中に L i 供給用水溶液 S 0 が強い酸とならず、安全に運転することができる。

[0044] さらに、電圧 V 1 が大きいほど、式 (1) の反応および式 (4) の反応の反応量が多くなって、それに伴い式 (2) の反応および式 (3) の反応が高速になる。また、電解質膜 2 において、その両面間における電位勾配が大きくなって、L i + の時間あたりの移動量 (L i + 移動度) が増加することになる。ところが、電解質膜 2 の両面間の電位差が、電解質膜 2 を構成する金属イオンの一部が還元する (例えば、電解質膜 2 が L L T O であれば、T i⁴⁺ + e⁻ → T i³⁺) 電圧以上であると、電解質膜 2 が L i 回収槽 1 4 側からアルカリ回収槽 1 3 側へ電子 e⁻ を伝導するようになる。その結果、与えられた電気エネルギーの大半が電子 e⁻ の伝導に消費されるので、L i + 移動度の電圧依存性が低下し、L i + の移動におけるエネルギー効率が急激に低下する (特許文献 3 参照) 。特に、電解質膜 2 を構成する金属イオンのうち遷移金属イオンについて、このような現象が生じ易い。本実施形態に係るリチウム回収装置 1 においては、電極 4 5 および電極 4 6 の一方、ここでは電極 4 6 を電解質膜 2 から離間させて配置しているので、電圧 V 1 に対して電解質膜 2 の両面間の

電位差が小さく抑えられ、電解質膜 2 が電子伝導性を発現し難い（特許文献 3 参照）。ただし、電圧 V_1 をある程度以上に大きくすると、電解質膜 2 の両面間の電位差が電解質膜 2 に電子伝導性を発現する電位差に到達するので、電圧 V_1 はこのような電圧未満に設定することが好ましい。電圧 V_1 と電解質膜 2 の両面間の電位差との関係は、電極 4 6 の電解質膜 2 との間隔、および Li 回収用水溶液 S_3 の電子伝導性に依存する。特に、 Li^+ の回収が進行して Li 回収用水溶液 S_3 の Li^+ 濃度（ $LiOH$ 濃度）が高くなると Li 回収用水溶液 S_3 の電子伝導性も高くなり、電解質膜 2 の両面間の電位差が電圧 V_1 に近付いて大きくなる。したがって、運転中の Li 回収用水溶液 S_3 の電子伝導性も考慮して、電圧 V_1 を設定することが好ましい。

[0045] なお、電気透析法による Li 回収においては、 Li^+ 移動度が電解質膜の供給側の面への Li^+ の拡散に律速されるので、供給側の水溶液の Li^+ 濃度が低いと、電解質膜の両側間の印加電圧（ V_1 ）を大きくしても Li^+ 移動度が増加し難い。したがって、アルカリ回収用水溶液 S_2 が運転開始時において純水である等 Li^+ 濃度が低い場合には、運転開始直後は、イオン移動用電源 5 2 により電圧 $+V_2$ のみを印加して、ある程度の量の Li^+ がアルカリ回収用水溶液 S_2 に含有されてから、 Li^+ 移動用電源 5 1 による電圧 $+V_1$ の印加を開始することが、エネルギー効率上好ましい。

[0046] また、電圧 V_2 が大きいほど、電極 4 1, 4 4 間における水溶液 S_1 , S_0 , S_2 に発生する電界が強く、 Li 供給用水溶液 S_0 に含有される Li^+ を含む陽イオンの、アルカリ回収用水溶液 S_2 への時間あたりの移動量が多くなる。この Li^+ の時間あたりの移動量が少ないと、アルカリ回収用水溶液 S_2 の Li^+ 濃度が低下してアルカリ回収用水溶液 S_2 から Li 回収用水溶液 S_3 への Li^+ 移動度が律速される。したがって、アルカリ回収用水溶液 S_2 から Li 回収用水溶液 S_3 への（電解質膜 2 での） Li^+ 移動度が律速しないように電圧 V_2 を設定することが好ましい。また、電圧 V_2 の印加により発生する電界は、電極 4 1 のイオン交換膜 3 1 との間隔、電極 4 4 のイオン交換膜 3 3 との間隔がそれぞれ短いほど、また、水溶液 S_1 , S_2 の電子伝導性

が高いほど、電圧 V_2 に対して強くなる。したがって、電極41, 44の配置や、運転開始時において水溶液 S_1 , S_2 にイオンを含有する水溶液とすることにより、電圧 V_2 に対して、 Li^+ 等のイオンの時間あたりの移動量を多くすることができる。

[0047] Li 供給用水溶液 S_0 からアルカリ回収用水溶液 S_2 への時間あたりの Li^+ 移動量が電解質膜2での移動量(Li^+ 移動度)よりも少ない場合には、アルカリ回収用水溶液 S_2 の Li^+ が所定濃度以下に減少したら、 Li 供給用水溶液 S_0 から十分な量の Li^+ が移動してくるまでの期間、 Li^+ 移動用電源51を停止して、イオン移動用電源52のみを駆動してもよい。反対に、アルカリ回収用水溶液 S_2 の Li^+ 濃度が十分に高い場合には、イオン移動用電源52を停止して、 Li^+ 移動用電源51のみを駆動することもできる。したがって、例えば、 Li^+ 移動用電源51とイオン移動用電源52をそれぞれの所定期間ずつ交互に駆動することもできる。

[0048] 前記の電解質膜2中での Li^+ の移動は、電圧 V_1 の他に、温度が高いほど高速になる。したがって、電解質膜2の温度が高いことが好ましい。また、水溶液 S_2 , S_3 は、温度が高いほど抵抗が低い。電解質膜2の適用可能な温度範囲は、水溶液 S_2 , S_3 の凝固点以上沸点未満であり、 $20^{\circ}C$ 以上が好ましい。

[0049] 本実施形態に係るリチウム回収装置1は、2つの電源51, 52を備えて、電解質膜2の両面間と、イオン交換膜31, 33のそれぞれの両面間とで、印加電圧(V_1 , V_2)を個別に設定することができる。したがって、 Li^+ を電解質膜2中で移動させる電圧と、 Li 供給用水溶液 S_0 から Li^+ を含む陽イオンおよび陰イオンを水溶液 S_2 , S_1 にそれぞれ移動させるための電圧と、を共に適切な大きさに設定することができる。また、前記したように、必要に応じて電源51, 52の一方のみを駆動することができる。また、リチウム回収装置1は、 Li 供給用水溶液 S_0 を収容する供給槽12を両側で仕切るイオン交換膜31, 33のさらに両外側に配置した電極41, 44で電圧 V_2 を印加することにより、イオン交換膜31とイオン交換膜33

のそれぞれのイオン伝導性にもよるが、Li供給用水溶液S0から陰イオンと陽イオンが同じ価数で取り出される。したがって、運転中に、Li供給用水溶液S0のpHが変化し難く、Li供給用水溶液S0中での金属イオンの析出が抑制される。

[0050] なお、Li供給用水溶液S0が、水酸化物イオン以外の陰イオン、詳しくはイオン交換膜31が伝導する陰イオンを含有しない場合には、Li供給用水溶液S0から酸回収用水溶液S1へは水酸化物イオンのみが移動する。酸回収用水溶液S1において、移動してきた水酸化物イオンは電極41近傍での式(1)の反応により消費されるので、陰イオン量に変化せず、したがってpHも変化しない。このようなLi供給用水溶液S0として、例えば、破碎、焙焼した廃電池を水に溶解した水溶液が挙げられる。

[0051] 本発明に係るリチウム回収方法においては、運転時間の経過に伴い、Li供給用水溶液S0、アルカリ回収用水溶液S2およびLi回収用水溶液S3、またはさらに酸回収用水溶液S1の液量が低下するので、例えば、液面センサが液面を検知することで、またはタイマの設定時間により、循環装置82、83、84、81を作動させて、定期的にまたは常時、槽12、13、14および槽11に各水溶液またはその溶媒(純水)を補填することが好ましい。リチウム回収装置1においては、運転中、槽11、12、13、14の液面が揃っていることが好ましい。

[0052] 運転終了後のLi回収槽14内および循環装置84の循環槽内のLi回収用水溶液S3に対しては、例えば、必要に応じて水分を蒸発させてLiを濃縮した後に、炭酸ガス(CO₂)バブリング等により炭酸リチウム(Li₂CO₃)を生成し、析出させることにより、Liを回収することができる。あるいは、炭酸リチウムを生成した後にさらに、冷却または水分を蒸発させる等により過飽和状態として水酸化リチウム(LiOH)を生成し、析出させることにより、Liを回収することもできる。また、運転中に、循環装置84の沈殿槽でLi⁺を炭酸リチウム等として沈殿させてもよい。このような構成により、リチウム回収装置1の運転中の、Li回収用水溶液S3の高pH化を

抑制することができる。

[0053] 同様に、運転終了後のアルカリ回収槽 13 内および循環装置 83 の循環槽内、またはさらに運転中の循環装置 83 の循環槽内のアルカリ回収用水溶液 S2 からは、 Li^+ 以外の金属イオン M^{n+} をその種類に応じた公知の方法で回収することができる。なお、前記したように、 Na^+ を除く金属イオン M^{n+} は、その多くが水酸化物を生成して沈殿する。また、酸回収槽 11 内および循環装置 81 の循環槽内の酸回収用水溶液 S1 は、例えば、焙焼した廃電池を溶解する酸に再利用することができる。

[0054] イオン交換膜 33 が 1 価イオン選択透過性イオン交換膜である場合には、アルカリ回収槽 13 内のアルカリ回収用水溶液 S2 には Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等の 1 価の陽イオンのみが移動してきて、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等の 2 価、3 価の陽イオンは Li 供給用水溶液 S0 中に残留する。したがって、電解質膜 2 の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液 S2 中の沈殿物の量を少なくすることができ、アルカリ回収用水溶液 S2 から Li 回収用水溶液 S3 への Li^+ の移動が阻害されない。また、循環装置 83 で Li^+ 以外の 1 価陽イオンを回収することができる。一方、 Li 供給用水溶液 S0 中に残留した多価の陽イオンは、循環装置 82 で回収することができる。

[0055] Li^+ を収容するための溶液 S3 は、水溶液に限られず、リチウムイオン二次電池に使用される一般的な液体電解質を適用することもできる。具体的には、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等を電解質として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル等の有機溶媒に溶解した溶液である。

[0056] (変形例)

前記実施形態に係るリチウム回収装置においては、2つの電源により、2枚のイオン交換膜のそれぞれの両面間と電解質膜の両面間とに分けて電位差を形成しているが、イオン交換膜の1枚ずつ、または2枚のイオン交換膜と

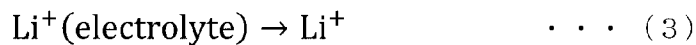
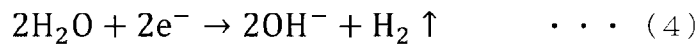
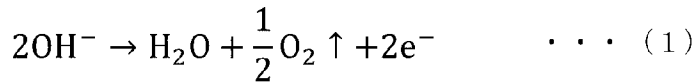
電解質膜にまとめて、電位差を形成することもできる。以下、本発明の第1実施形態の変形例に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法について、図3ないし図6を参照して説明する。

[0057] 図3に示すように、本発明の第1実施形態の第1の変形例に係るリチウム回収装置1Aは、処理槽7、処理槽7を槽11, 12, 13, 14の順に4つに仕切るイオン交換膜31, 33および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、Li回収槽14内で電解質膜2に接触して設けられた電極46A、酸回収槽11内に設けられた電極41、電極41, 46A間にLi回収槽14側（電極46A）を負として接続された電源51、ならびに、槽11, 12, 13, 14毎に設けられた循環装置（循環槽および循環手段）81, 82, 83, 84を備える。本変形例に係るリチウム回収装置1Aは、図1に示す前記実施形態に係るリチウム回収装置1に対して、1つの電源51のみを備え、その両極に、両端の槽11, 14の各槽内に配置した電極41, 46Aを接続した構成である。

[0058] 電極41と電極46Aは、間にイオン交換膜31, 33および電解質膜2をまとめて挟むように、電極41が酸回収槽11内に、電極46AがLi回収槽14内に、それぞれ設けられる。このような構成により、一对の電極41, 46Aで、イオン交換膜31、イオン交換膜33、および電解質膜2のそれぞれの両面間に、Li回収槽14側が低い電位差を生じさせる電圧を印加することができる。電極41と電極46Aは、互いに平行に配置されることが好ましい。電極41は、前記実施形態と同様の構成とすることができ、さらに下式(1)の反応に対する触媒活性を有する材料が好ましい。また、リチウム回収装置1Aにおいては、電解質膜2のアルカリ回収槽13側の面に接触する電極が設けられていないので、Li回収槽14側の面に電極（第1電極）46Aを接触させて設ける。そのために、電極46Aは、前記実施形態の電極（第2電極）45と同様に網状等の多孔質構造を有することが好ましい。電極46Aは、前記実施形態の電極46と同様に下式(4)の反応に対する触媒活性を有し、さらに下式(3)の反応に対する触媒活性を有す

る材料が好ましい。電極 4 6 A は、このような電極材料として、例えば Pt が好ましい。

[化6]



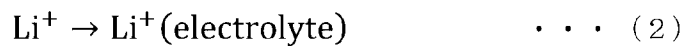
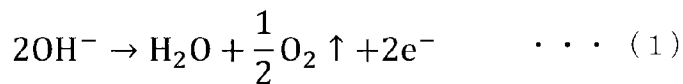
[0059] 電源 5 1 は、本変形例に係るリチウム回収装置 1 A においては、電極 4 1, 4 6 A 間に、Li 回収槽 1 4 側、すなわち電極 4 6 A を負として接続する。電源 5 1 は、イオン交換膜 3 1, 3 3 および電解質膜 2 にまとめて電圧 V 1 を印加して、イオン交換膜 3 1, 3 3 および電解質膜 2 のそれぞれの両面に Li 回収槽 1 4 側が低い電位差を形成する。この電位差により、Li 供給用水溶液 S 0 に含有される陰イオンを酸回収用水溶液 S 1 へ、Li 供給用水溶液 S 0 に含有される金属イオンをアルカリ回収用水溶液 S 2 へ、それぞれ移動させ、かつ、電解質膜 2 に Li⁺ を伝導させるための電位勾配を生じさせる。

[0060] 本発明の第 1 実施形態の変形例に係るリチウム回収方法について、図 4 を参照して説明する。なお、図 4 において、循環装置 8 1 ~ 8 4 は省略する。本変形例に係るリチウム回収方法は、図 3 に示す第 1 実施形態の変形例に係るリチウム回収装置 1 A により、第 1 実施形態に係るリチウム回収方法と同様に行うことができる。

[0061] 本変形例に係るリチウム回収方法は、図 4 に示すように、電源 5 1 が、電極 4 1 に、電極 4 6 A に対して正の電圧 V 1 (+V 1) を印加する。すると、電極 4 1 の近傍では、酸回収用水溶液 S 1 中の水酸化物イオン (OH⁻) が、下式 (1) の反応を生じて、H₂O と O₂ を発生させて、電極 4 1 へ電子 e⁻ を放出させる。さらに、Li 供給用水溶液 S 0 が塩化物イオン (Cl⁻) を含有する場合には、下式 (7) の反応を生じて、塩素 (Cl₂) を発生させる。酸回収用水溶液 S 1 においては、OH⁻ が減少したことに伴い、Li 供給用水溶

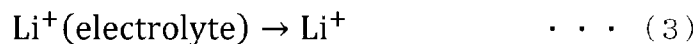
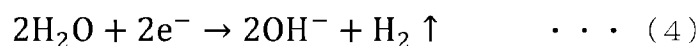
液S 0からOH⁻が移動し、さらにLi 供給用水溶液S 0にはアルカリ回収用水溶液S 2からOH⁻が移動してくる。すると、アルカリ回収用水溶液S 2においては、OH⁻が減少したことに伴い、電荷のバランスを保つために、アルカリ回収用水溶液S 2中のLi⁺が電解質膜2中へ移動する下式(2)の反応を、電解質膜2の表面近傍で生じる。

[化7]



[0062] 一方、電極4 6 Aの近傍では、第1実施形態と同様に、Li 回収用水溶液S 3中のH₂Oが電子e⁻を供給されることにより、下式(4)の反応を生じて、H₂とOH⁻を発生させ、OH⁻が増加したことに伴い、電荷のバランスを保つために、電解質膜2中のLi⁺がLi 回収用水溶液S 3に移動してくる下式(3)の反応を生じる。

[化8]



[0063] 本変形例に係るリチウム回収方法においては、電圧V 1に対して電解質膜2の両面間における電位勾配が小さいので、前記実施形態よりも電圧V 1を大きく設定することが好ましい。

[0064] このように、1つの電源5 1とその両極に接続した一对の電極4 1, 4 6 Aを備えたリチウム回収装置1 Aによって、前記実施形態と同様に、Li を選択的に回収することができる。リチウム回収装置1 Aによれば、部品点数を少なくし、かつ、リチウム回収装置1のアルカリ回収槽1 3のように、同じ槽内に互いに離間した2つの電極を配置する必要がないので、処理槽7を仕切り方向に短縮することができる。

[0065] 前記実施形態に係るリチウム回収装置においては、電解質膜だけでなく、

イオン交換膜の1枚ずつに電位差を形成することもできる。すなわち、図5に示すように、本発明の第1実施形態の第2の変形例に係るリチウム回収装置1Bは、処理槽7、処理槽7を槽11, 12, 13, 14の順に4つに仕切るイオン交換膜31, 33および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、電解質膜2で仕切られた槽13, 14の各槽内で電解質膜2に接触または対向して設けられた電極45, 46、酸回収槽11内に設けられた電極41、供給槽12内でイオン交換膜31に対向して設けられた電極42および電極42と離間しかつイオン交換膜33に対向して設けられた電極43、アルカリ回収槽13内に電極45と離間して設けられた電極44、電極45, 46間に接続された Li^+ 移動用電源51、電極43, 44間に接続されたイオン移動用電源52、電極41, 42間に接続されたイオン移動用電源53、ならびに、槽11, 12, 13, 14毎に設けられた循環装置（循環槽および循環手段）81, 82, 83, 84を備える。電源51, 52, 53はそれぞれ、 Li 回収槽14側を負として接続する。本変形例に係るリチウム回収装置1Bは、図1に示す前記実施形態に係るリチウム回収装置1に対して、供給槽12内に電極42, 43を追加し、イオン交換膜31, 33のそれぞれの両面間に個別に電圧を印加するイオン移動用電源53, 52を備える構成である。

[0066] 電極41, 42, 43, 44, 45, 46は、イオン交換膜31、イオン交換膜33、および電解質膜2のそれぞれの両面間に、 Li 回収槽14側が低い電位差を生じさせる電圧を印加するための電極である。電極41と電極42は間にイオン交換膜31を挟むように、電極41が酸回収槽11内に、電極42が供給槽12内に、それぞれ設けられる。電極43と電極44は間にイオン交換膜33を挟むように、電極43が供給槽12内に、電極44がアルカリ回収槽13内に、それぞれ設けられる。電極45と電極46は、前記実施形態に係るリチウム回収装置1と同様に、電解質膜2を挟むように、電極45が電解質膜2のアルカリ回収槽13側の面に接触し、電極46が電解質膜2の Li 回収槽14側の面に対向して設けられる。電極41と電極4

2、電極43と電極44、電極45と電極46は、それぞれ互いに平行に配置されることが好ましい。

[0067] 電極41、44、45、46はそれぞれ前記実施形態と同様の構成とすることができる。電極42、43は、Li供給用水溶液S0中で、リチウム回収装置1Bの運転後（Li回収後）を含め、電圧印加時にも安定な電極材料で形成される。また、電極42、43は、電極41、44と同様に、図5に示すようにイオン交換膜31、33から離間して配置することができ、また、イオン交換膜31、33の表面に接触するLi供給用水溶液S0が入れ替わり続けるように、水溶液が通り抜ける網目状等の形状であることが好ましい。電極42と電極43は、電極44、45と同様に、互いに離間して配置され、そのために、供給槽12、すなわちイオン交換膜31とイオン交換膜33の間隔は、処理槽7の仕切り方向（図5の左右方向）に十分な長さに設計する。

[0068] 本変形例において、イオン移動用電源52は、正極が電極43に接続し、負極が電極44に接続する。イオン移動用電源53は、イオン移動用電源52と同様に直流電源であり、正極が電極41に接続し、負極が電極42に接続する。

[0069] 本変形例に係るリチウム回収装置1Bによるリチウム回収方法は、前記実施形態に係るリチウム回収方法（図2参照）と同様に行うことができる。リチウム回収装置1Bによれば、イオン交換膜31の両面間、イオン交換膜33の両面間のそれぞれに印加する電圧を個別に設定することができる。したがって、Li供給用水溶液S0からLi⁺を含む陽イオンをアルカリ回収用水溶液S2に、陰イオンを酸回収用水溶液S1に、それぞれ移動させるための電圧を共に適切な大きさに設定することができ、また、必要に応じて、電源52、53の一方のみを駆動して陽イオンまたは陰イオンのみを移動させることができ、運転中のLi供給用水溶液S0のpHを管理し易い。

[0070] 本変形例に係るリチウム回収装置1Bは、前記実施形態に係るリチウム回収装置1と同様に、アルカリ回収槽13で屈曲させた構造とすることができ

る。また、リチウム回収装置 1 B は、イオン交換膜 3 1 とイオン交換膜 3 3 とが互いに垂直に配置されて、供給槽 1 2 でも屈曲させた構造とすることができる。

[0071] 第 2 の変形例に係るリチウム回収装置 1 B において、供給槽 1 2 内に設けられた電極 4 2 と電極 4 3 を一体化することもできる。すなわち、図 6 に示すように、本発明の第 1 実施形態の第 3 の変形例に係るリチウム回収装置 1 C は、リチウム回収装置 1 B に対して、電極 4 3 を電極 4 2 に一体化し、電極 4 2 に、電源 5 3 の負極と共に電源 5 2 の正極を接続し、したがって電源 5 3 と電源 5 2 が直列に接続されている構成である。リチウム回収装置 1 C においては、電源 5 2 および電源 5 3 がフローティング電源であることが好ましい。

[0072] リチウム回収装置 1 C は、このような構成とすることにより、リチウム回収装置 1 B と同様にイオン交換膜 3 1, 3 3 のそれぞれの両面間に印加する電圧を個別に設定することができると共に、部品点数を少なくし、供給槽 1 2 について、リチウム回収装置 1 B のように十分な間隔で 2 つの電極を配置する必要がないので、処理槽 7 を仕切り方向に短縮することができる。

[0073] 前記実施形態および第 2、第 3 の変形例に係るリチウム回収装置 1, 1 B, 1 C において、アルカリ回収槽 1 3 内に設けられた電極 4 4 と第 2 電極 4 5 を一体化することもできる。例えば、電解質膜 2 の供給槽 1 2 側の面に接触した第 2 電極 4 5 に電極 4 4 を一体化させてもよく、この場合には、後記の第 4 実施形態で説明するように、直列に接続した電源 5 2 と電源 5 1 の電圧 V_2 , V_1 を適切な関係に設定する。

[0074] [第 2 実施形態]

本発明に係るリチウム回収装置においては、陽イオンを伝導するイオン交換膜、および陰イオンを伝導するイオン交換膜の一方または両方が、2 以上設けられていてもよい。すなわち、図 7 に示すように、本発明の第 2 実施形態に係るリチウム回収装置 1 D は、処理槽 7、処理槽 7 を槽 1 1 b, 1 1 a, 1 2, 1 3 a, 1 3 b, 1 4 の順に 6 つに仕切るイオン交換膜 3 2, 3 1

、33、34および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、電解質膜2で仕切られた槽13b、14の各槽内で電解質膜2に接触または対向して設けられた電極45、46、槽11b内に設けられた電極41、槽13b内に電極45と離間して設けられた電極44、電極45、46間に接続された Li^+ 移動用電源51、電極41、44間に接続されたイオン移動用電源52、ならびに、槽11b、11a、12、13a、13b、14毎に設けられた循環装置（循環槽および循環手段）81b、81a、82、83a、83b、84を備える。槽11b、11aはそれぞれ、第1実施形態に係るリチウム回収装置1の槽11と同様に酸回収槽であり、酸回収用水溶液S1b、S1aを収容する。槽13bは、第1実施形態に係るリチウム回収装置1の槽13と同様に、アルカリ回収用水溶液S2を収容するアルカリ回収槽である。槽13aは、アルカリ回収槽13bの前段階の一次アルカリ回収槽（アルカリ回収槽）であり、アルカリ回収用水溶液S2'を収容する。本実施形態に係るリチウム回収装置1Dは、図1に示す第1実施形態に係るリチウム回収装置1に対して、イオン交換膜32、34を追加して、酸回収槽およびアルカリ回収槽をそれぞれ2槽並べた構成である。

[0075] イオン交換膜32は、イオン交換膜31と同様に、供給槽12の酸回収槽11b側に設けられ、 Li 供給用水溶液S0に含有される陰イオンの少なくとも1種を伝導し、この陰イオンが、水酸化物イオン（ OH^- ）以外の陰イオンを含むことが好ましく、また、イオン交換膜31が伝導させる陰イオンを含むことが好ましい。イオン交換膜32は、イオン交換膜31に対して供給槽12の反対側に設けられ、処理槽7を槽11bと槽11aとに仕切る。このように配置されたイオン交換膜32は、中性～酸性に対応したものを適用することができる。そして、イオン交換膜32は、1価陰イオン選択透過性イオン交換膜、1価のイオンを透過させるバイポーラ型1価イオン選択透過性イオン交換膜等を適用することが好ましい。

[0076] イオン交換膜34は、イオン交換膜33と同様に、供給槽12のアルカリ回収槽13b側に設けられ、 Li^+ を少なくとも含む陽イオンを伝導する。イ

オン交換膜 34 は、イオン交換膜 33 に対して供給槽 12 の反対側に設けられ、処理槽 7 を槽 13a と槽 13b とに仕切る。イオン交換膜 34 は、イオン交換膜 33 と同じイオン交換膜を適用することができる。または、イオン交換膜 33, 34 の一方に多価イオンを含む陽イオンを伝導する陽イオン交換膜を適用し、他方に 1 価陽イオン選択透過性イオン交換膜やバイポーラ型 1 価イオン選択透過性イオン交換膜を適用してもよい。

[0077] 本実施形態に係るリチウム回収装置 1D によるリチウム回収方法は、第 1 実施形態に係るリチウム回収方法（図 2 参照）と同様に行うことができる。リチウム回収装置 1D によれば、供給槽 12 の Li 回収槽 14 側に陽イオンを伝導する複数のイオン交換膜 33, 34 を備えることにより、Li 供給用水溶液 S0 から陰イオンがより遮蔽されるので、電解質膜 2 の Li⁺ の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液 S2 をいっそう高 pH とすることができる。また、陰イオンを伝導するイオン交換膜 31 のさらに高電位側に 1 価イオン選択透過性のイオン交換膜 32 を設けることにより、酸回収槽 11a およびその循環装置 81a の循環槽の各槽内で SO₄²⁻ を回収し、すなわち酸回収用水溶液 S1a を硫酸として回収することができる。そして、酸回収槽 11b およびその循環装置 81b の循環槽の各槽内で NO₃⁻, Cl⁻, F⁻ 等の 1 価の陰イオンを回収することができる。

[0078] ここで、1 価陽イオン選択透過性イオン交換膜やバイポーラ型 1 価イオン選択透過性イオン交換膜（適宜まとめて、1 価イオン選択透過性イオン交換膜と称する）は、強アルカリ性に十分な耐性を有していないものが多い。一方、電解質膜 2 の Li⁺ の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液 S2 は、高 pH であることが好ましい。そこで、アルカリ回収用水溶液 S2 に 1 価の陽イオンのみを移動させて沈殿物の量を少なくするために、リチウム回収装置 1D において、イオン交換膜 33 に 1 価イオン選択透過性イオン交換膜を適用する。一方、イオン交換膜 34 には耐アルカリ性の高い陽イオン交換膜を適用することが好ましい。そして、運転中において、一次アルカリ回収槽 13a 内のアルカリ回収用水溶液 S2 の陽イオン濃度が高くなる前に、

Li^+ を含む陽イオンをアルカリ回収槽 13b 内のアルカリ回収用水溶液 S2 に移動させる、または、 Li^+ 以外の 1 価陽イオンを循環装置 83a で回収する等して、アルカリ回収用水溶液 S2' の pH を所定値以下に調整する。または、高 pH とならないように、アルカリ回収用水溶液 S2' が予め酸を添加されていることが好ましい。アルカリ回収用水溶液 S2' に添加する酸は、 Li^+ を沈殿させないものとし、 Li 供給用水溶液 S0 が含有するものと同じ酸、例えば硝酸、硫酸、塩酸等を選択することができる。このような構成により、耐アルカリ性の高くない 1 価イオン選択透過性イオン交換膜を適用して、電解質膜 2 の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液 S2 について、沈殿物の量を少なくして Li 回収用水溶液 S3 への Li^+ の移動が阻害されないようにし、かつ高 pH 化して、 Li^+ 移動度をいっそう高くすることができる。

[0079] (変形例)

本実施形態に係るリチウム回収装置 1D は、イオン交換膜 33 に多価イオンを含む陽イオンを伝導する陽イオン交換膜を適用し、イオン交換膜 34 に 1 価イオン選択透過性イオン交換膜を適用することもできる。このような構成により、一次アルカリ回収槽 13a のアルカリ回収用水溶液 S2' から、 Li 供給用水溶液 S0 に含有される陽イオンのうちの多価イオンを循環装置 83a で回収することができる。ただし、運転中に、イオン交換膜 34 の両側に接触するアルカリ回収用水溶液 S2' , S2 が高 pH 化しないように調整する必要がある。そこで、リチウム回収装置 1D は、供給槽 12 の Li 回収槽 14 側に、陽イオン交換膜、1 価イオン選択透過性イオン交換膜、陽イオン交換膜の順に、3 枚のイオン交換膜を配置して備えて、3 槽のアルカリ回収槽を設けてもよい。そして、供給側から 1、2 槽目の各アルカリ回収槽内の水溶液は、酸を添加して強アルカリ性とならないようにする。このような構成により、3 槽目のアルカリ回収槽の電解質膜 2 に接触する水溶液の pH を高くすることができ、また、 Li 供給用水溶液 S0 について、含有するイオンのうちの多価の陽イオンが偏って残存せず、沈殿物を生じたり、pH

が大きく変化したりすることを抑制することができる。さらに、1槽目のアルカリ回収槽内の水溶液から多価の陽イオンのみを沈殿させて回収することができる。

[0080] 前記実施形態に係るリチウム回収装置においては、2つの電源により、4枚のイオン交換膜のそれぞれの両面間と電解質膜の両面間とに分けて電位差を形成しているが、第1実施形態の変形例に係るリチウム回収装置1A、1B、1C（図3～図6参照）と同様に、4枚のイオン交換膜と電解質膜にまとめて、または、イオン交換膜の1枚ずつないし2～3枚ずつで電位差を形成することもできる。なお、電極を一次アルカリ回収槽13a等に設けてこの槽内のアルカリ回収用水溶液に酸を添加する場合には、酸化反応によりガスを発生させ易く白金電極の触媒活性を損なう塩酸は避けることが好ましい。

[0081] 〔第3実施形態〕

第1実施形態に係るリチウム回収装置においては、リチウムイオン伝導性電解質膜に電子伝導性を発現しない電位差となるように、リチウムイオン伝導性電解質膜の両面間に印加する電圧を抑えることが好ましい。そこで、電圧を大きくして Li^+ 移動度を高くしつつ、リチウムイオン伝導性電解質膜に電子伝導性を発現しないように、以下の構成とした。以下、本発明の第3実施形態に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法について、図8および図9を参照して説明する。

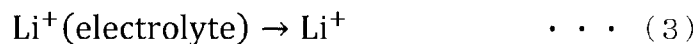
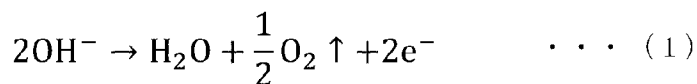
[0082] （リチウム回収装置）

図8に示すように、本発明の第3実施形態に係るリチウム回収装置1Eは、処理槽7、処理槽7を槽11、12、13、14の順に4つに仕切るイオン交換膜31、33および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、電解質膜2で仕切られた槽13、14の各槽内で電解質膜2に接触して設けられた電極45、46A、酸回収槽11内に設けられた電極41、アルカリ回収槽13内に第2電極45と離間して設けられた電極44、Li回収槽14内に電解質膜2および第1電極46Aから離間して設けられた副電極47

、電極 4 5， 4 6 A 間に接続された Li^+ 移動用電源 5 1、電極 4 1， 4 4 間に接続されたイオン移動用電源 5 2、電極 4 6 A， 4 7 間に第 1 電極 4 6 A を正として接続された副電源 5 4、ならびに、槽 1 1， 1 2， 1 3， 1 4 毎に設けられた循環装置（循環槽および循環手段） 8 1， 8 2， 8 3， 8 4 を備える。電源 5 1， 5 2 はそれぞれ、 Li 回収槽 1 4 側を負として接続する。本実施形態に係るリチウム回収装置 1 E は、図 1 に示す第 1 実施形態に係るリチウム回収装置 1 に対して、 Li 回収槽 1 4 内に第 1 電極 4 6 A を電解質膜 2 に接触して設け、さらに、 Li 回収槽 1 4 内に第 1 電極 4 6 A および電解質膜 2 から離間した副電極 4 7、および電極 4 6 A， 4 7 間に接続した副電源 5 4 を追加した構成である。

[0083] 第 1 電極 4 6 A は、第 2 電極 4 5 と対になって電解質膜 2 の両面間に電圧を印加するための電極であり、また、 Li 回収用水溶液 S 3 において電解質膜 2 の Li 回収槽 1 4 側の面の電位を相対的に高くするための電極である。そのために、第 1 電極 4 6 A は、多孔質構造を有して、電解質膜 2 の Li 回収槽 1 4 側の面に接触して設けられる。第 1 電極 4 6 A は、第 1 実施形態の第 1 の変形例に係るリチウム回収装置 1 A（図 3 参照）の第 1 電極 4 6 A と同様に、電子伝導性を有し、 Li 回収用水溶液 S 3 中で電圧印加時にも安定な電極材料で形成され、さらに下式（1）の反応および下式（3）の反応に対する触媒活性を有する材料が好ましい。第 1 電極 4 6 A は、このような電極材料として、例えば白金（Pt）が好ましい。

[化9]



[0084] 副電極 4 7 は、 Li 回収用水溶液 S 3 において電解質膜 2 の表面よりも低い電位を形成するための電極であり、また、第 2 電極 4 5 と対になって電圧を印加するための電極である。したがって、副電極 4 7 は、 Li 回収槽 1 4 内に、電解質膜 2 および第 1 電極 4 6 A に接触しないように、かつ第 1 電極

46Aに対面して配置され、第1電極46Aと平行に配置されることが好ましい。さらに、後記するように、副電極47は、ショートしない程度に第1電極46Aに近接して配置されることが好ましい。また、副電極47は、Li回収用水溶液S3との接触面積を多くするように、網目状等の形状であることが好ましい。副電極47は、電子伝導性を有し、Li回収用水溶液S3中で電圧印加時にも安定な電極材料で形成され、さらに下式(4)の反応に対する触媒活性を有する材料が好ましい。したがって、副電極47は、第1実施形態に係るリチウム回収装置1の第1電極46と同様の構成とすることができる。

[化10]



[0085] 副電源54は、Li⁺移動用電源51と同様に直流電源であり、正極が第1電極46Aに接続し、負極が副電極47に接続し、すなわちLi⁺移動用電源51の負極に直列に接続する。副電源54は、電圧V4を印加して、Li回収用水溶液S3において電解質膜2の表面よりも低い電位を形成して、電解質膜2の電子伝導性の発現を抑制する。

[0086] (リチウム回収方法)

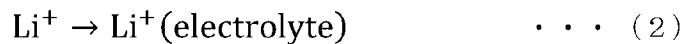
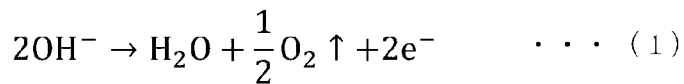
本発明の第3実施形態に係るリチウム回収方法について、図9を参照して説明する。本実施形態に係るリチウム回収方法は、図8に示す第3実施形態に係るリチウム回収装置1Eにより、以下のように行う。なお、図9において、循環装置81~84は省略する。

[0087] 本実施形態においては、Li⁺移動用電源51による電圧V1の印加と副電源54による電圧V4の印加を同時に行う。また、第1実施形態と同様に、運転開始直後等は必要に応じて、イオン移動用電源52により電圧V2のみを印加して、Li供給用水溶液S0中の陰イオン、陽イオンをそれぞれ水溶液S1, S2へ移動させて、ある程度の量のLi⁺をアルカリ回収用水溶液S2に含有させてから、電圧V1, V4の印加を開始することが好ましい。

[0088] リチウム回収装置1Eにおいて、直列に接続されたLi⁺移動用電源51と

副電源54は、1つの電源（電源51－54と称する）とみなすことができる。電源51－54は、第2電極45に、副電極47に対して正の電圧（ $V_1 + V_4$ ）を印加する。すると、第2電極45の近傍で下式（1）の反応を生じ、これに伴い、アルカリ回収用水溶液S2中の Li^+ が電解質膜2中へ移動する下式（2）の反応を、第2電極45すなわち電解質膜2の表面の近傍で生じる。

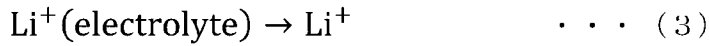
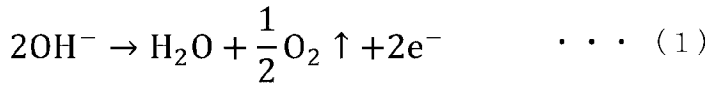
[化11]



[0089] 一方、第1電極46Aおよび副電極47が配置されたLi回収槽14においては、以下の反応が生じる。副電極47の近傍では、電源51－54による電圧（ $V_1 + V_4$ ）の印加で、Li回収用水溶液S3中の H_2O が電子 e^- を供給されることにより、下式（4）の反応を生じて、 H_2 と OH^- を発生させる。また、同時に、副電源54が、第1電極46Aに、副電極47に対して、電圧 V_1 に基づく所定の大きさの正の電圧 V_4 を印加する。すると、第1電極46Aの近傍では、Li回収用水溶液S3中の OH^- が下式（1）の反応を生じて、電子 e^- を第1電極46Aへ放出させ、 H_2O と O_2 を発生させる。この反応は、印加電圧の違いにより、副電極47の近傍での下式（4）の反応よりも低速である。したがって、Li回収用水溶液S3においては、下式（4）の反応と下式（1）の反応を合わせると、 OH^- が増加する。これに伴い、電荷のバランスを保つために、電解質膜2中の Li^+ が移動してくる下式（3）の反応を、電解質膜2の表面すなわち第1電極46Aの近傍で生じる。また、Li回収用水溶液S3においては、副電極47の近傍での下式（4）の反応による H^+ の減少と、第1電極46Aの近傍での下式（1）の反応および下式（3）の反応による陽イオン過剰と、による電荷の不均衡が生じる。これを解消するために、第1電極46Aの近傍から副電極47の近傍へ Li^+ が速やかに移動する。なお、電圧 V_1 と電圧 V_4 の大きさの相対的關係につい

ては後記する。

[化12]



[0090] 本実施形態においては、電圧V4の印加により、Li回収用水溶液S3に、第1電極46Aの近傍を正、副電極47の近傍を負とする電位勾配が生じる。すると、副電極47からLi回収用水溶液S3に供給された電子e⁻が、電解質膜2の表面の第1電極46Aから副電源54の正極へ移動し、第1電極46Aすなわち電解質膜2の表面の電位がO₂発生電位程度に高く維持される。O₂発生電位は電解質膜2を構成する金属イオンの還元（電解質膜2がL L T Oであれば、T i⁴⁺ + e⁻ → T i³⁺）電位よりも高いので、電解質膜2が両面の電位差にかかわらず電子e⁻を伝導しない。したがって、電圧V1を、電解質膜2を構成する少なくとも1種の金属イオンの還元電位に電解質膜2を到達させる印加電圧以上の大きな電圧に設定することができる。言い換えると、このような大きな電圧V1を、電圧V4を印加しないで印加すると、電解質膜2においてその負極側（Li回収槽14側）の面から電子e⁻を取り込んで金属イオンが還元することになる。しかし、本実施形態においては前記したように、電圧V4の印加により、電解質膜2が金属イオンの還元電位に到達せず、電解質膜2が電子e⁻を伝達しない。また、Li回収用水溶液S3においては、前記電位勾配により、Li⁺が副電極47の近傍へ引き寄せられて電解質膜2の表面近傍のLi⁺濃度が低下する。その結果、電解質膜2の両面間にLi⁺濃度勾配による大きな化学ポテンシャル差が生じるので、電解質膜2における格子欠陥サイト間のLi⁺の移動が促進される。

[0091] 電解質膜2中でのLi⁺の移動は、第1実施形態で説明したように、電解質膜2における電位勾配が大きいほど、すなわちLi⁺移動用電源51の電圧V1が大きいほど高速になる。電解質膜2中でのLi⁺の移動はまた、前記した

ように、電解質膜 2 における Li^+ 濃度勾配が大きいほど高速になる。したがって、 Li^+ 回収用水溶液 S 3 における第 1 電極 4 6 A – 副電極 4 7 間の電界 E 4 が強いほど、すなわち副電源 5 4 の電圧 V 4 が大きいほど、式 (3) の反応が容易になり、電解質膜 2 中の Li^+ を Li^+ 回収用水溶液 S 3 へ高速で移動させることができる。さらに、電圧 V 1 が大きいほど、 Li^+ 回収用水溶液 S 3 において、式 (4) の反応と式 (1) の反応との反応速度の差が大きくなって OH^- の増加速度が高速になるので式 (3) の反応が高速になり、電解質膜 2 中の Li^+ を Li^+ 回収用水溶液 AS へ移動させることができる。

[0092] 電圧 V 4 が電圧 V 1 に対して十分な大きさでないと、第 1 電極 4 6 A から Li^+ 移動用電源 5 1 の負極へ電流が流れ、すなわち第 1 電極 4 6 A が電子 e^- を受け取り、近傍で式 (4) の反応を生じて H_2 を発生させることになる。その結果、電解質膜 2 に電子伝導性が発現し得る。したがって、電圧 V 4 は、 Li^+ 移動用電源 5 1 の負極に向けて第 1 電極 4 6 A から電流が流れない大きさとする。ただし、電圧 V 4 がこのような大きさにおいてより大きくなるにしたいが、副電源 5 4 から第 1 電極 4 6 A に流れる電流が増大して、第 1 電極 4 6 A の近傍での O_2 の発生 (式 (1) の反応) および副電極 4 7 の近傍での H_2 の発生 (式 (4) の反応) が Li^+ の移動量の増加以上に増大し、エネルギー効率は低下する。そのために、例えば、第 1 電極 4 6 A に電流計を直列に接続して (Li^+ 移動用電源 5 1 と副電源 5 4 との接続部と第 1 電極 4 6 A との間に電流計を接続して) 電流を計測しながら電圧 V 1, V 4 を印加すればよい (特許文献 4 参照)。

[0093] (変形例)

前記実施形態に係るリチウム回収装置は、第 1 実施形態の第 2、第 3 の変形例に係るリチウム回収装置 1 B, 1 C (図 5、図 6 参照) と同様に、イオン交換膜の 1 枚ずつにその両面間に電圧を印加するイオン移動用電源を備えていてもよい。また、リチウム回収装置は、第 2 実施形態に係るリチウム回収装置 1 D (図 7 参照) と同様に、陰イオンを伝導するイオン交換膜、陽イオンを伝導するイオン交換膜を、それぞれ 2 以上備えていてもよい。

[0094]〔第4実施形態〕

使用済みリチウムイオン二次電池等からのリチウム回収は、100%により近い回収率が要求される。しかし、前記の各実施形態に係るリチウム回収装置においては、リチウム回収が進行してLi源とする廃電池の溶解液のLi⁺濃度が低下すると、電解質膜の供給側のアルカリ回収用水溶液へのLi⁺移動量が減少して、アルカリ回収用水溶液のLi⁺濃度が低下し、その結果、電解質膜の両側間の印加電圧にかかわらず、電解質膜におけるLi⁺移動度が低下する。アルカリ回収用水溶液のLi⁺濃度をある程度以上に維持しようとすると、頻繁に電解質膜両面間への電圧印加を停止してアルカリ回収用水溶液への陽イオンの移動を行う等、生産性が低下する虞がある。Li⁺濃度が低い海水をLi源とする場合も同様である。そこで、アルカリ回収用水溶液のLi⁺濃度が低くても、電解質膜の両側間の印加電圧に対応してLi⁺移動度を高くすることができるように、以下の構成とした。以下、本発明の第4実施形態に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法について、図10および図11を参照して説明する。

[0095] (リチウム回収装置)

図10に示すように、本発明の第4実施形態に係るリチウム回収装置1Fは、処理槽7、処理槽7を槽11, 12, 13, 14の順に4つに仕切るイオン交換膜31, 33および電解質膜(リチウムイオン伝導性電解質膜)2、電解質膜2で仕切られた槽13, 14の各槽内で、電解質膜2に接触して設けられた第2電極45および接触または対向して設けられた第1電極46、酸回収槽11内に設けられた電極41、供給槽12内でイオン交換膜31に対向して設けられた電極42および電極42と離間しかつイオン交換膜33に対向して設けられた電極43、電極45, 46間に接続されたLi⁺移動用電源51、電極43, 45間に接続されたイオン移動用電源52、電極41, 42間に接続されたイオン移動用電源53、ならびに、槽11, 12, 13, 14毎に設けられた循環装置(循環槽および循環手段)81, 82, 83, 84を備える。電源51, 52, 53はそれぞれ、Li回収槽14側

を負として接続する。本実施形態に係るリチウム回収装置 1 F は、図 1 に示す第 1 実施形態に係るリチウム回収装置 1 に対して、イオン交換膜 3 3 の Li 回収槽 1 4 側の電極 4 4 を同じ槽 1 3 内の第 2 電極 4 5 に一体化させ、供給槽 1 2 内に電極 4 2, 4 3 を追加し、イオン交換膜 3 1, 3 3 のそれぞれの両面間に個別に電圧を印加するイオン移動用電源 5 3, 5 2 を備える構成である。また、リチウム回収装置 1 F は、図 5 に示す第 1 実施形態の第 2 の変形例に係るリチウム回収装置 1 B に対して、電極 4 4 を第 2 電極 4 5 に一体化させた構成でもある。

[0096] 本実施形態に係るリチウム回収装置 1 F の各要素は、第 1 実施形態およびその変形例に係るリチウム回収装置 1, 1 B の要素と同様の構成とすることができる。本実施形態においてはさらに、電極 4 3 は、第 2 電極 4 5 と対となって電圧を印加して、イオン交換膜 3 3 の両面間に電位差を生じさせると共に、アルカリ回収槽 1 3 のアルカリ回収用水溶液 S 2 に、電極 4 3 が配置された供給槽 1 2 側よりも第 2 電極 4 5 すなわち電解質膜 2 の表面が低い電位勾配を形成するために設けられる。電極 4 3 と第 2 電極 4 5 は、互いに平行に配置されることが好ましく、また、互いの間隔がより短いことが好ましい。そのために、イオン交換膜 3 3 と電解質膜 2 の間隔、すなわちアルカリ回収槽 1 3 は処理槽 7 の仕切り方向（図 1 0 の左右方向）により短いことが好ましく、電極 4 3 はイオン交換膜 3 3 により近付けて配置されることが好ましい。

[0097] (リチウム回収方法)

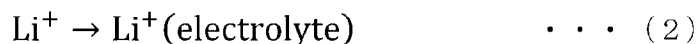
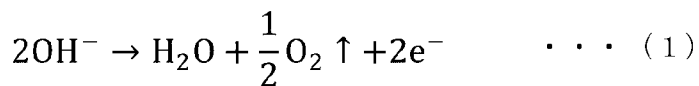
本発明の第 4 実施形態に係るリチウム回収方法について、図 1 1 を参照して説明する。本実施形態に係るリチウム回収方法は、図 1 0 に示す第 4 実施形態に係るリチウム回収装置 1 F により、以下のように行う。なお、図 1 1 において、循環装置 8 1 ~ 8 4 は省略する。

[0098] 本実施形態においては、 Li^+ 移動用電源 5 1 による電圧 V 1 の印加時には、同時にイオン移動用電源 5 2 により電圧 V 2 の印加を行う。また、第 1 実施形態と同様に、運転開始直後等は必要に応じて、イオン移動用電源 5 2,

53、またはイオン移動用電源52のみを駆動して、Li供給用水溶液S0からある程度の量のLi⁺をアルカリ回収用水溶液S2に移動させてから、電圧V1の印加を開始することが好ましい。

[0099] リチウム回収装置1Fにおいて、直列に接続されたイオン移動用電源52とLi⁺移動用電源51は、1つの電源（電源52-51と称する）とみなすことができる。電源52-51は、電極43に、第1電極46に対して正の電圧（V2+V1）を印加する。同時に、Li⁺移動用電源51が、第2電極45に、第1電極46に対して正の電圧V1を印加する。すると、電極43の近傍で、Li供給用水溶液S0中のOH⁻が、下式（1）の反応を生じてH₂OとO₂を発生させて、電極43へ電子e⁻を放出させる。Li供給用水溶液S0がCl⁻を含有している場合には、電極43の近傍でさらに下式（7）の反応を生じてCl₂を発生させる。Li供給用水溶液S0においては、OH⁻が減少したことに伴い、電荷のバランスを保つために、陽イオンであるLi⁺やM^{nt}がアルカリ回収用水溶液S2へ移動する。アルカリ回収用水溶液S2においてはさらに、第2電極45の近傍で、アルカリ回収用水溶液S2中のOH⁻が、下式（1）の反応を生じてH₂OとO₂を発生させて、第2電極45へ電子e⁻を放出させる。その結果、OH⁻が減少したことに伴い、電荷のバランスを保つために、アルカリ回収用水溶液S2中のLi⁺が電解質膜2中へ移動する下式（2）の反応を、第2電極45すなわち電解質膜2の表面で生じる。

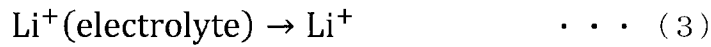
[化13]



[0100] 一方、第1電極46の近傍では、第1実施形態と同様に、Li回収用水溶液S3中のH₂Oが電子e⁻を供給されることにより、下式（4）の反応を生じて、H₂とOH⁻を発生させ、OH⁻が増加したことに伴い、電荷のバランスを保つために、電解質膜2中のLi⁺がLi回収用水溶液S3に移動してくる下式

(3) の反応を生じる。

[化14]

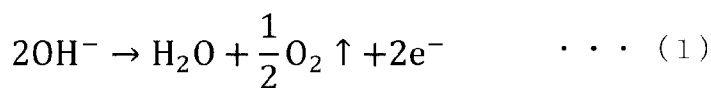


[0101] ここで、アルカリ回収用水溶液S2においては、電圧V2の印加で、第2電極45すなわち電解質膜2の表面が供給槽12側よりも電位が低い電位勾配が形成されている。すると、陽イオンであるLi⁺が、静電引力で電解質膜2の表面に引き寄せられて、この近傍で相対的に高濃度になる。したがって、アルカリ回収用水溶液S2のLi⁺濃度が低くても、Li⁺が電解質膜2の表面へ十分に拡散することができる。さらに、電解質膜2の両面間に、アルカリ回収用水溶液S2のLi⁺濃度のわりに大きなLi⁺濃度勾配が形成されて大きな化学ポテンシャル差が生じるので、電解質膜2における格子欠陥サイト間のLi⁺の移動が促進される。

[0102] 本実施形態では、第1実施形態と同様に電圧V1が大きいほど、また電圧V2によりアルカリ回収用水溶液S2に発生する電界E2が強いほど、電解質膜2でのLi⁺移動度が増加することになる。電圧V1については、第1実施形態と同様に設定することができる。一方、電界E2を強くするべく電圧V2を大きくして、水の電気分解が発生する電圧に達すると、アルカリ回収用水溶液S2において、第2電極45の近傍で下式(4)の反応を生じてH₂を発生させることになる。この反応は第2電極45が電子e⁻を受け取るので、電子e⁻の移動が図11に示す第2電極45の近傍での前記の下式(1)の反応とは逆向きになる。第2電極45すなわち電解質膜2の供給槽12側の面がH₂の発生電位になると、電圧V1の印加による電解質膜2の両面の電位差にかかわらず、電解質膜2を構成する金属イオンの一部が還元する電位に到達し、電解質膜2に電子伝導性が発現する。その結果、前記したように電解質膜2でのLi⁺移動におけるエネルギー効率が急激に低下する。したがって、電圧V2は、第2電極45の近傍でH₂が発生する電圧未満とする(特許文献5参照)。なお、H₂が発生する電圧は、実際には、両電極(電圧V2に

については、電極 4 3, 4 5) のそれぞれの電極反応過電圧を決定する電極性能や両電極近傍の溶液の pH 等により、標準状態の水の電気分解の理論電圧 (1. 2 2 9 V、2 5 °C) 程度またはそれよりも数百 m V 大きい値となる。さらに本実施形態においては、電圧 V 2 が前記値以上であっても、電圧 V 1 が電圧 V 2 に対してある程度以上大きいと、電解質膜 2 の供給槽 1 2 側 (高電位側) の面の電位が H₂ の発生電位以下まで低下せず、H₂ が発生しない。

[化15]



[0103] また、電圧 V 2 が電解質膜 2 の両面間の電位差に対して一定の大きさを超えると、第 2 電極 4 5 からイオン移動用電源 5 2 の負極へ電流が流れ、すなわち第 2 電極 4 5 が電子 e⁻ を受け取り、近傍で式 (4) の反応を生じて H₂ を発生させる。その結果、電解質膜 2 に電子伝導性が発現する。したがって、電圧 V 2 は、イオン移動用電源 5 2 の負極へ向けて第 2 電極 4 5 から電流が流れない範囲で大きいことが好ましい。そのために、例えば、第 2 電極 4 5 に直列に電流計を接続して (イオン移動用電源 5 2 と L i⁺ 移動用電源 5 1 との接続部と第 2 電極 4 5 との間に電流計を接続して)、電流を計測しながら電圧 V 1, V 2 を印加すればよい (特許文献 5 参照)。このように電圧 V 2 を抑えつつ電界 E 2 を強くするために、前記したようにイオン交換膜 3 3、電解質膜 2、および電極 4 3 を配置することが好ましい。なお、電圧 V 1 を印加していない時に、L i 供給用水溶液 S 0 から L i⁺ をアルカリ回収用水溶液 S 2 に移動させるためにイオン移動用電源 5 2、またはさらにイオン移動用電源 5 3 を駆動する時には、イオン移動用電源 5 2 は水の電気分解が発生する電圧以上の電圧を印加することができる。

[0104] (変形例)

前記実施形態に係るリチウム回収装置は、第 3 実施形態と同様に、電解質膜の両面に第 2 電極と第 1 電極を接触させ、その間に接続される L i⁺ 移動用

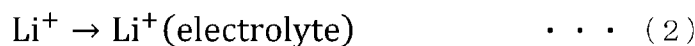
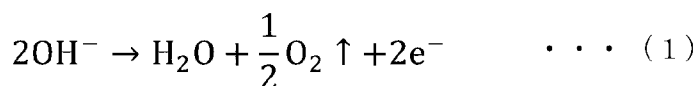
電源の負極に副電源を直列に接続し、副電源の負極に接続した副電極をLi回収槽内に設けることにより、電解質膜の両面間の電位差を大きくして電解質膜でのLi⁺移動度を高くすることができる。以下、本発明の第4実施形態の変形例に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法について、図12を参照して説明する。

[0105] 図12に示すように、本発明の第4実施形態の変形例に係るリチウム回収装置1Gは、処理槽7、処理槽7を槽11, 12, 13, 14の順に4つに仕切るイオン交換膜31, 33および電解質膜（リチウムイオン伝導性電解質膜）2、電解質膜2で仕切られた槽13, 14の各槽内で電解質膜2に接触して設けられた電極45, 46A、酸回収槽11内に設けられた電極41、供給槽12内でイオン交換膜31に対向して設けられた電極42および電極42と離間しかつイオン交換膜33に対向して設けられた電極43、Li回収槽14内に電解質膜2および第1電極46Aから離間して設けられた副電極47、電極45, 46間に接続されたLi⁺移動用電源51、電極43, 45間に接続されたイオン移動用電源52、電極41, 42間に接続されたイオン移動用電源53、ならびに、電極46A, 47間に第1電極46Aを正として接続された副電源54を備える。リチウム回収装置1Gはさらに、前記実施形態と同様に、槽11, 12, 13, 14毎に設けられた循環装置（循環槽および循環手段）81, 82, 83, 84を備える（図10参照）。電源51, 52, 53はそれぞれ、Li回収槽14側を負として接続する。本変形例に係るリチウム回収装置1Gは、図10に示す第4実施形態に係るリチウム回収装置1Fに対して、図8に示す第3実施形態に係るリチウム回収装置1Eと同様に、Li回収槽14内に第1電極46Aを電解質膜2に接触して設け、さらに、Li回収槽14内に第1電極46Aおよび電解質膜2から離間した副電極47、および電極46A, 47間に接続した副電源54を追加した構成である。したがって、リチウム回収装置1Gの各要素は、第3、第4実施形態に係るリチウム回収装置1E, 1Fの要素と同様の構成とすることができる。

[0106] リチウム回収装置 1 G による本変形例に係るリチウム回収方法においては、 Li^+ 移動用電源 5 1 による電圧 V_1 の印加時には、同時にイオン移動用電源 5 2 および副電源 5 4 により電圧 V_2 , V_4 の印加を行う。また、前記実施形態と同様に、運転開始直後等は必要に応じて、イオン移動用電源 5 2, 5 3、またはイオン移動用電源 5 2 のみを駆動して、 Li 供給用水溶液 S_0 からある程度の量の Li^+ をアルカリ回収用水溶液 S_2 に移動させてから、電圧 V_1 および電圧 V_4 の印加を開始することが好ましい。

[0107] リチウム回収装置 1 G において、直列に接続されたイオン移動用電源 5 2 と Li^+ 移動用電源 5 1 と副電源 5 4 は、1つの電源（電源 5 2 - 5 1 - 5 4 と称する）とみなすことができる。同様に、 Li^+ 移動用電源 5 1 と副電源 5 4 は、1つの電源（電源 5 1 - 5 4 と称する）とみなすことができる。電源 5 2 - 5 1 - 5 4 は、電極 4 3 に、副電極 4 7 に対して正の電圧 ($V_2 + V_1 + V_4$) を印加する。同時に、電源 5 1 - 5 4 が、第 2 電極 4 5 に、副電極 4 7 に対して正の電圧 ($V_1 + V_4$) を印加する。すると、前記実施形態（図 1 1 参照）と同様に、電極 4 3、第 2 電極 4 5 の各近傍で下式 (1) の反応を生じ、水溶液 S_0 , S_2 中の OH^- が H_2O と O_2 を発生させる。また、 Li 供給用水溶液 S_0 が Cl^- を含有している場合には、電極 4 3 の近傍でさらに下式 (7) の反応を生じて Cl_2 を発生させる。その結果、アルカリ回収用水溶液 S_2 において OH^- が減少し、 Li^+ が電解質膜 2 中へ移動する下式 (2) の反応を、第 2 電極 4 5 すなわち電解質膜 2 の表面の近傍で生じる。

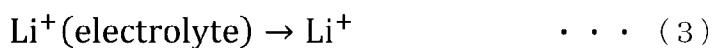
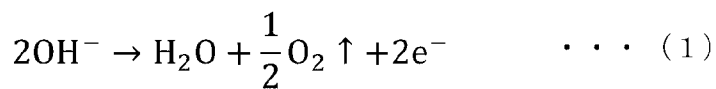
[化16]



[0108] 一方、第 1 電極 4 6 A および副電極 4 7 が配置された Li 回収槽 1 4 においては、第 3 実施形態と同様に、以下の反応が生じる。電源 5 1 - 5 4 による電圧 ($V_1 + V_4$) の印加で、 Li 回収用水溶液 S_3 中の H_2O が電子 e^- を

供給されることにより、下式（４）の反応を生じて、 H_2 と OH^- を発生させる。また、同時に、副電源５４が、第１電極４６Ａに、副電極４７に対して正の電圧 V_4 を印加することにより、第１電極４６Ａの近傍では、 Li 回収用水溶液 S_3 中の OH^- が下式（１）の反応を生じて、電子 e^- を第１電極４６Ａへ放出させ、 H_2O と O_2 を発生させる。下式（４）の反応と下式（１）の反応を合わせると、 OH^- が増加するので、電荷のバランスを保つために、電解質膜２中の Li^+ が移動してくる下式（３）の反応を、電解質膜２の表面すなわち第１電極４６Ａの近傍で生じる。また、 Li 回収用水溶液 S_3 においては、第１電極４６Ａの近傍から副電極４７の近傍へ Li^+ が速やかに移動する。なお、本変形例においては、電圧 V_2 は、後記するように電圧 V_1 、 V_3 に基づいて設定される。

[化17]



[0109] 本変形例では、前記実施形態と同様に、電圧 V_2 の印加により、アルカリ回収用水溶液 S_2 において Li^+ が電解質膜２の表面近傍で相対的に高濃度になるので、アルカリ回収用水溶液 S_2 の Li^+ 濃度が低くても、 Li^+ が電解質膜２の表面へ十分に拡散することができる。さらに、第３実施形態と同様に、電圧 V_4 の印加により、電解質膜２の表面の電位が O_2 発生電位程度に高く維持され、電解質膜２が両面の電位差すなわち電圧 V_1 にかかわらず電子 e^- を伝導せず、また、 Li 回収用水溶液 S_3 において Li^+ が副電極４７の近傍へ引き寄せられて電解質膜２の表面近傍の Li^+ 濃度が低下する。したがって、電解質膜２の両面間に、アルカリ回収用水溶液 S_2 の Li^+ 濃度のわりに大きな Li^+ 濃度勾配が形成されて大きな化学ポテンシャル差が生じるので、電解質膜２における格子欠陥サイト間の Li^+ の移動が促進される。

[0110] 本変形例では、電圧 V_1 を、第３実施形態と同様に大きな電圧に設定する

ことができる。また、電圧V2は、第2電極45や第1電極46Aの近傍でH₂が発生する電圧未満とし、この範囲においてより大きいことがLi⁺回収速度を大きくするためには好ましい。本変形例においては、電圧V2が、第4実施形態で説明したように水の電気分解の理論電圧(1.229V)に電極43, 45の電極性能等を加味した値以上であっても、電圧V4が電圧V1や電圧V2に対してある程度以上大きいと、電解質膜2の両面のそれぞれの電位がH₂の発生電位以下まで低下しないので、電圧V1や電圧V2はさらに大きい値までに設定することができる。一方、電圧V4は、電圧V1および電圧V2に対して十分な大きさでないと、第1電極46AからLi⁺移動用電源51の負極へ電流が流れ、電解質膜2に電子伝導性が発現し得る。ただし、第3実施形態で説明したように、電圧V4が過大であるとエネルギー効率が低下する。したがって、第3実施形態と同様に第1電極46Aに電流計を直列に接続し、さらに前記実施形態と同様に第2電極45に直列に電流計を接続して、それぞれの電流を計測しながら電圧V1, V2, V4を印加すればよい(特許文献5参照)。

- [0111] 前記実施形態及びその変形例に係るリチウム回収装置は、電極42, 43およびイオン移動用電源53を備えず、イオン移動用電源52の正極を電極41に接続してもよい。この場合、イオン移動用電源52が印加する電圧V2に対してアルカリ回収用水溶液S2に発生する電界E2をより強くするために、イオン交換膜31とイオン交換膜33、イオン交換膜33と電解質膜2のそれぞれの間隔、すなわち供給槽12およびアルカリ回収槽13は処理槽7の仕切り方向(図10、図12の左右方向)により短いことが好ましく、電極41はイオン交換膜31により近付けて配置されることが好ましい。また、リチウム回収装置は、第2実施形態に係るリチウム回収装置1D(図7参照)と同様に、陰イオンを伝導するイオン交換膜、陽イオンを伝導するイオン交換膜を、それぞれ2以上備えていてもよい。

実施例

- [0112] 以上、本発明に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法について、

本発明を実施するための形態について説明したが、以下に、本発明の効果を確認した実施例について説明する。なお、本発明はこの実施例および前記形態に限定されるものではなく、これらの記載に基づいて種々変更、改変等したのも本発明の趣旨に含まれることはいうまでもない。

[0113] [実験1]

図8に示す本発明の第3実施形態に係るリチウム回収装置について、一定時間の電圧印加によるリチウムの移動量を測定した。

[0114] (リチウム回収装置の作製)

リチウム回収装置は、電解質膜(図8の符号2)として、50mm×50mm、厚さ0.5mmの板状の $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ (リチウムイオン伝導性セラミックスLLTO、東邦チタニウム(株)製)を使用した。この電解質膜の両面のそれぞれの中央部に、第1電極および第2電極(図8の符号46A, 45)として、厚さ10 μm 、幅0.5mm、間隔0.5mmの格子状の電極を19.5mm×20.5mmの大きさに形成し、さらにこの電極に接続する、電源に接続するためのリード線を形成した。第1電極、第2電極、およびリード線は、Ptペーストを電解質膜の表面にスクリーン印刷し、大気中において900 $^{\circ}\text{C}$ で1h焼成して形成した。アクリル板製の処理槽内に、陰イオン交換膜(NEOSEPTA ASE、株式会社アストム製、図8の符号31)、1価陽イオン選択透過性陽イオン交換膜(CXP-S、株式会社アストム製、図8の符号33)、電極等を形成した電解質膜、の順に並べて装着して4槽に仕切った。陰イオン交換膜で仕切られた酸回収槽(図8の符号11)内に、20mm×20mmのPtメッシュ電極(図8の符号41)を陰イオン交換膜に正対するように配置した。また、陽イオン交換膜と電解質膜で仕切られたアルカリ回収槽(図8の符号13)内に、20mm×20mmのPtメッシュ電極(図8の符号44)を陽イオン交換膜に正対するように配置した。電解質膜で仕切られた第1電極側のLi回収槽(図8の符号14)内に、副電極(図8の符号47)として20mm×20mmのNiメッシュ電極を、電解質膜表面の電極に正対するように配置した(副電極-電解質膜間距離

: 50 mm)。そして、第1電極と第2電極の間に、第2電極を正極としてLi⁺移動用電源（図8の符号51）を接続し、第1電源の負極に副電源（図8の符号54）を直列に接続すると共にその負極を副電極に接続した。また、酸回収槽内のPtメッシュ電極とアルカリ回収槽内のPtメッシュ電極の間に、酸回収槽側を正極としてイオン移動用電源（図8の符号52）を接続し、リチウム回収装置とした。また、Li⁺移動用電源の正極と第2電極との間、イオン移動用電源の負極とアルカリ回収槽内のPtメッシュ電極との間に、それぞれ電流計を挿入した。

[0115] Li供給用水溶液（Li源）として、表1に示すように、Li⁺およびその他の各種イオンを含有するpHの異なる2種類の水溶液を調製した。中性のLi供給用水溶液は、硝酸を多く含有し、Al³⁺は沈殿するので含有しない。表2に示すように、リチウム回収装置の供給槽に、Li供給用水溶液150 mlを投入した。さらに同じLi供給用水溶液を2000 ml、リチウム回収装置の処理槽の外部に設置したLi供給用水溶液用の循環装置の循環槽に収容した。また、Li回収用水溶液として、0.1 mol/Lの水酸化リチウム（LiOH）水溶液を調製し、リチウム回収装置のLi回収槽に150 mlを第1電極および副電極が完全に浸るように投入した。また、酸回収用水溶液およびアルカリ回収用水溶液として、純水150 mlを酸回収槽およびアルカリ回収槽に、それぞれ電極が完全に浸るように投入した。

[0116] [表1]

Li供給用水溶液	主な陽イオン	主な陰イオン	Li ⁺ 濃度	pH	備考
(アルカリ性)	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	0.2 mol/L	約12	
(中性)	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺	Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	0.2 mol/L	約7	硝酸でpH調製

[0117] [表2]

	酸回収槽	供給槽	アルカリ回収槽	Li回収槽	V2	V1	V4
初期	純水	Li供給用水溶液 (循環)	純水	0.1 mol/L	8V	—	—
48hr後	pH1~2 (*)		Li ⁺ 濃度 1.0 mol/L, pH11	LiOH水溶液	8V	5V	10V

* : Li供給用水溶液がアルカリ性: pH1.8~2.3 / Li供給用水溶液が中性: pH1.1~1.4

[0118] (リチウム回収実験)

本発明の第3実施形態（図9参照）に係る実施例として、まず、イオン移動用電源で8Vの直流電圧（図9の電圧V2）を印加した。電気透析に伴う供給槽内のイオン濃度の変化を抑制するために、電圧を印加しながら、補充槽からLi供給用水溶液を液送ポンプにより一定速度で供給槽に補充すると共に、同じ速度で汲み出した。アルカリ性（pH12）、中性（pH7）のそれぞれのLi供給用水溶液について、イオン移動用電源に接続した電流計で計測した電流値（I2）、およびこの電流値を移動した陽イオンがすべてLi⁺として換算した時間あたりの移動量の20hrまでの推移を図13に示す。そして、イオン移動用電源による電圧V2の印加開始から48hr後に、電圧V2の印加を継続しつつ、さらにLi⁺移動用電源で5V、副電源で10Vの直流電圧（図9の電圧V1、V4）の印加を開始した。

[0119] イオン移動用電源による電圧印加により、アルカリ回収槽内のアルカリ回収用水溶液は、1価の金属イオンの水酸化物（LiOH、NaOH、KOH）の水溶液になったと推測され、電圧印加48hr後、すなわちLi⁺移動用電源および副電源による電圧印加開始時において、Li⁺濃度1.0mol/L、約pH11であった。一方、酸回収槽内の酸回収用水溶液は、電圧印加48hr後において、Li供給用水溶液が含有していたすべての種類の陰イオン（表1参照）を含有する酸になったことが確認され、アルカリ性のLi供給用水溶液の場合にはpH1.8~2.3、中性のLi供給用水溶液の場合にはpH1.1~1.4であった。Li⁺移動用電源に接続した電流計で計測した電流値（I1）、およびこの電流値を、移動したLi⁺として換算した時間あたりの移動量の推移を図14に示す。なお、Li⁺の時間あたりの移動量は、電流×時間×Li原子量/ファラデー定数で算出した。Li原子量は6.941g/mol、ファラデー定数は96485C/molとした。

[0120] 比較例として、アクリル板製の処理槽を、実施例と同じ第1電極および第2電極を形成した電解質膜で2槽に仕切り、第2電極側を供給槽、第1電極側をLi回収槽とした。Li回収槽内に実施例と同じ副電極を配置し、第1電極と第2電極の間に、第2電極を正極としてLi⁺移動用電源を接続し、第

1 電源の負極に副電源を直列に接続すると共にその負極を副電極に接続し、リチウム回収装置とした。また、 Li^+ 移動用電源の正極と第2電極との間に電流計を挿入した。

[0121] 比較例に係るリチウム回収装置の供給槽に、実施例と同じ Li 供給用水溶液を投入し、 Li 回収槽に、実施例と同じ 0.1 mol/L の LiOH 水溶液を投入した。実施例と同様に供給槽内の水溶液を循環させながら、 Li^+ 移動用電源で 5 V 、副電源で 10 V の直流電圧を印加した。アルカリ性 ($\text{pH} 12$)、中性 ($\text{pH} 7$) のそれぞれの Li 供給用水溶液について、 Li^+ 移動用電源に接続した電流計で計測した電流値 (I_1)、およびこの電流値を移動した Li^+ として換算した時間あたりの移動量の推移を図15に示す。

[0122] 図13に示すように、アルカリ性、中性の Li 供給用水溶液が共に、イオン移動用電源による電圧 V_2 の印加開始直後においては、陽イオンの時間あたりの移動量が少なく、その後漸増して印加時間が $10\sim 12\text{ h}$ を超えた辺りから横ばいとなった。これは、印加開始時においては、酸回収槽、アルカリ回収槽の各槽内が純水であったので電気伝導性が低かったことによる。また、中性の Li 供給用水溶液の方が、陽イオンの移動量（電流）が多かった。これは、アルカリ性の Li 供給用水溶液の方が、陰イオン交換膜を透過する陰イオンが少ないので、流れる電流も小さかったと推測される。

[0123] 本実施例においては、 Li 供給用水溶液中の Li^+ を含む陽イオンが十分にアルカリ回収槽内のアルカリ回収用水溶液に移動したと推測された 48 hr 後に、 Li^+ 移動用電源および副電源による電圧 V_1 、 V_4 の印加を開始した。図14に示すように、電圧 V_1 、 V_4 の印加開始から約 40 min 経過後に Li^+ 移動度が急上昇し、その後、高い Li^+ 移動度で緩やかに上昇した。これは、電圧 V_1 、 V_4 の印加開始までは温度が約 20°C であったが、電圧 V_1 の印加により、電解質膜の温度が約 40°C に上昇したことによると推測される。また、 Li 供給用水溶液がアルカリ性、中性であることにほとんど差がなかった。すなわち、電解質膜の供給側の面に接触するアルカリ回収用水溶液がほぼ同一成分であると推測される。したがって、 Li 供給用水溶液が

非アルカリ性であっても、高速で Li^+ を回収することができる。

[0124] Li^+ 以外の陽イオンと共に多量の陰イオンを含有する Li^+ 供給用水溶液から直接に電解質膜による電気透析を行った比較例では、図15に示すように、アルカリ性の Li^+ 供給用水溶液で、 Li^+ 移動度が実施例に対して4桁近く低く、また、印加時間の経過と共にさらに低下した。これは、 Li^+ 供給用水溶液中の陰イオンが電圧 V_1 の印加により正の電荷を帯びた電解質膜の表面に吸着して Li^+ の移動を阻害し、さらに印加時間の経過に伴い吸着量が増加して、次第に Li^+ 移動度が低下したと推測される。さらに、中性の Li^+ 供給用水溶液は、 Li^+ 移動度がアルカリ性の Li^+ 供給用水溶液の $1/20$ 程度に低かった。また、比較例では、電解質膜の供給側の面に接触する Li^+ 供給用水溶液を供給槽内と外部の循環槽とで循環させていたことにより、電解質膜の温度がほとんど変化しなかった。

[0125] [実験2]

前記のリチウム回収実験（実験1）では、実施例が、電解質膜の温度が上昇して比較例よりも高くなり、また、電解質膜の供給側の面に接触する水溶液の Li^+ 濃度が高いこともあって、 Li^+ 移動度が比較例よりも大幅に高かったと推測される。そこで、これらの影響の差を排除して比較するために、以下のリチウム回収実験を実施した。

[0126] 実験1で使用した比較例に係るリチウム回収装置を、供給槽を実施例のアルカリ回収槽に模擬して使用した。実験1の実施例で、供給槽に Li^+ 供給用水溶液（アルカリ性）を投入して、イオン移動用電源による48hrの電圧印加後にアルカリ回収槽で回収された水溶液を、 Li^+ 濃度 0.2mol/L になるように純水で希釈してアルカリ回収用水溶液とした。このアルカリ回収用水溶液は約 $\text{pH}12$ であった。

[0127] リチウム回収装置の供給槽（アルカリ回収槽）に、前記のアルカリ回収用水溶液 80ml を、第2電極が完全に浸るように投入した。また、 Li^+ 回収用水溶液として、 0.1mol/L の LiOH 水溶液を 80ml 、 Li^+ 回収槽に第1電極および副電極が完全に浸るように投入した。また、供給槽、 Li^+

i 回収槽のそれぞれに温度計を設置した。実験 1 の比較例と同様に、 Li^+ 移動用電源で 5 V、副電源で 10 V の直流電圧を印加した。 Li^+ 移動用電源に接続した電流計で計測した電流値 (I_1)、およびこの電流値を移動した Li^+ として換算した時間あたりの移動量の推移を図 16 に示す。また、供給槽に設置した温度計で計測したアルカリ回収用水溶液の温度の推移を図 17 に示す。

[0128] 比較例として、同じリチウム回収装置の供給槽に、表 1 に示す実験 1 と同じ Li 供給用水溶液 80 ml を投入し、 Li 回収槽に、 0.1 mol/L の LiOH 水溶液 80 ml を投入した。前記実施例と同様に、 Li^+ 移動用電源で 5 V、副電源で 10 V の直流電圧を印加した。アルカリ性 (pH 12)、中性 (pH 7) のそれぞれの Li 供給用水溶液について、 Li^+ 移動用電源に接続した電流計で計測した電流値 (I_1)、およびこの電流値を移動した Li^+ として換算した時間あたりの移動量の推移を図 16 に示す。また、供給槽に設置した温度計で計測した Li 供給用水溶液の温度の推移を図 17 に示す。

[0129] 図 16 に示すように、実施例では、 Li^+ 移動度が電圧印加時間に略比例して上昇した。この Li^+ 移動度の変化は、図 17 に示す温度の上昇に伴うものと推測される。これに対して、比較例では、アルカリ性、中性の Li 供給用水溶液共に、温度は実施例と同程度であったが、 Li^+ 移動度は実施例よりも上昇が緩やかで、一定に近かった。なお、実施例、比較例共に、 Li 回収用水溶液の方が供給側の水溶液よりも温度が 1~2℃程度高かった。また、比較例では、アルカリ性の Li 供給用水溶液は電圧印加開始から約 20 分間まで、中性の Li 供給用水溶液は約 5 分間までは、 Li^+ 移動度が実験 1 (図 15 参照) の方が高く、その後逆転した。これは、実験 1 では、 Li 供給用水溶液が外部と循環していたので Li^+ 濃度の減少が緩やかであったことによると推測される。また、アルカリ性の Li 供給用水溶液による比較例は、 Li^+ 移動度が、電圧印加開始直後では実施例との差が小さかったが、時間の経過に伴い、温度が上昇しても Li^+ 移動度がそれほど上昇しなかったため、差が

拡大した。

[0130] 以上のことから、本発明の実施形態に係るリチウム回収装置およびリチウム回収方法は、 Li^+ 以外の陽イオンと共に多量の陰イオンを含有する Li 源から、 Li を、陰イオンに阻害されることなく安定して回収することができ、さらに Li 源が非アルカリ性であっても高速で回収することができることが確認された。

符号の説明

- [0131] 1, 1 A ~ 1 G リチウム回収装置
- 1 1 酸回収槽
 - 1 1 a, 1 1 b 酸回収槽
 - 1 2 供給槽 (リチウム供給槽)
 - 1 3 アルカリ回収槽
 - 1 3 a 一次アルカリ回収槽 (アルカリ回収槽)
 - 1 3 b アルカリ回収槽
 - 1 4 Li 回収槽 (リチウム回収槽)
 - 2 電解質膜 (リチウムイオン伝導性電解質膜)
 - 3 1, 3 2, 3 3, 3 4 イオン交換膜
 - 4 1, 4 2, 4 3, 4 4 電極
 - 4 5 電極 (第2電極)
 - 4 6, 4 6 A 電極 (第1電極)
 - 4 7 副電極
 - 5 1 電源、 Li^+ 移動用電源 (第1電源)
 - 5 2, 5 3 イオン移動用電源 (電源)
 - 5 4 副電源
 - 7 処理槽
 - 8 1, 8 2, 8 3, 8 4 循環装置 (循環手段)
 - S 0 Li 供給用水溶液
 - S 1 酸回収用水溶液

S 2 アルカリ回収用水溶液

S 3 L i 回収用水溶液

請求の範囲

[請求項1]

1以上の酸回収槽、リチウム供給槽、1以上のアルカリ回収槽、リチウム回収槽、の順で4以上の槽に仕切られた処理槽と、

前記処理槽を、前記リチウム回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽とに仕切るリチウムイオン伝導性電解質膜と、

前記処理槽を、前記アルカリ回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽または前記リチウム供給槽とに仕切り、リチウムイオンを少なくとも含む陽イオンを伝導する1以上のイオン交換膜と、

前記処理槽を、前記酸回収槽とその隣の前記酸回収槽または前記リチウム供給槽とに仕切り、陰イオン伝導性を有する1以上のイオン交換膜と、

前記処理槽内の、少なくとも前記リチウム回収槽とその反対側の端に配置された前記酸回収槽と、にそれぞれ設けられた電極と、

前記電極同士の間前記リチウム回収槽側を負として接続した1以上の電源と、を備え、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させるリチウム回収装置であって、

前記イオン交換膜および前記リチウムイオン伝導性電解質膜のそれぞれは、いずれか1つの前記電源の両極に接続した前記電極同士の間配置され、かつ前記電極同士の間他の前記電極が配置されていないリチウム回収装置。

[請求項2]

前記電極は、前記リチウム回収槽およびその隣の前記アルカリ回収槽のそれぞれの槽内に、前記リチウムイオン伝導性電解質膜と接触または対面して設けられた第1電極および第2電極を含み、

前記電源は、前記第1電極と前記第2電極の間に、前記リチウム回収槽内に設けられた前記第1電極を負として接続する第1電源を含む請求項1に記載のリチウム回収装置。

[請求項3]

前記第1電極および前記第2電極の少なくとも一方は、多孔質構造

を有して前記リチウムイオン伝導性電解質膜に接触している請求項 2 に記載のリチウム回収装置。

[請求項4] 前記第 2 電極は、多孔質構造を有して前記リチウムイオン伝導性電解質膜に接触し、

前記電源はさらに、前記第 1 電源の正極に直列に接続する第 2 電源を含み、

前記電極はさらに、前記第 2 電源の正極に接続すると共に、前記酸回収槽、前記リチウム供給槽、または前記第 2 電極が設けられていない前記アルカリ回収槽のいずれかの槽内に設けられた第 3 電極を含む請求項 3 に記載のリチウム回収装置。

[請求項5] 前記第 3 電極が、前記第 2 電極が設けられた前記アルカリ回収槽の隣の槽内に設けられている請求項 4 に記載のリチウム回収装置。

[請求項6] 前記第 1 電極および前記第 2 電極は、多孔質構造を有して前記リチウムイオン伝導性電解質膜に接触し、

前記リチウム回収槽内に前記リチウムイオン伝導性電解質膜および前記第 1 電極から離間して設けられた副電極と、前記第 1 電極と前記副電極の間に前記第 1 電極を正として接続する副電源と、をさらに備える請求項 3 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のリチウム回収装置。

[請求項7] 前記処理槽外に設置された 1 以上の循環槽と、

前記酸回収槽、前記リチウム供給槽、および前記アルカリ回収槽の少なくとも 1 つに収容した水溶液を、前記循環槽に収容した水溶液と循環させる循環手段と、を備える請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のリチウム回収装置。

[請求項8] 前記処理槽外に設置された外部リチウム回収槽と、

前記リチウム回収槽に収容した溶液を、前記外部リチウム回収槽に収容した水または電解液と循環させる循環手段と、を備える請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のリチウム回収装置。

[請求項9] 1以上の酸回収槽、リチウム供給槽、1以上のアルカリ回収槽、リチウム回収槽、の順で4以上の槽に仕切られた処理槽において、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させるリチウム回収方法であって、

前記リチウム回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽とがリチウムイオン伝導性電解質膜で仕切られ、

前記アルカリ回収槽とその隣の前記アルカリ回収槽または前記リチウム供給槽とが、リチウムイオンを少なくとも含む陽イオンを伝導するイオン交換膜で仕切られ、

前記酸回収槽とその隣の前記酸回収槽または前記リチウム供給槽とが、陰イオン伝導性を有するイオン交換膜で仕切られ、

前記酸回収槽、前記リチウム供給槽、前記アルカリ回収槽、および前記リチウム回収槽のうちの2以上の槽内に設けられた電極同士の間接続した1以上の電源が、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面間および前記イオン交換膜のそれぞれの両面間に、前記リチウム回収槽側が低い電位差を生じさせる電圧を印加して、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有されるリチウムイオンを、前記アルカリ回収槽に収容した水または水溶液を経由して前記リチウム回収槽に収容した水または電解液へ移動させることを特徴とするリチウム回収方法。

[請求項10] 前記電圧を印加して、前記リチウム供給槽に収容した水溶液に含有される水酸化物イオンではない陰イオンの少なくとも1種を、前記酸回収槽に収容した水または水溶液へ移動させる請求項9に記載のリチウム回収方法。

[請求項11] 前記電源が、前記リチウム回収槽およびその隣の前記アルカリ回収槽のそれぞれの槽内に、前記リチウムイオン伝導性電解質膜と接触または対面して設けられた第1電極および第2電極の間に接続した第1

電源を含み、

前記第 1 電源が、前記リチウム回収槽側である前記第 1 電極を負とする電圧を印加する請求項 10 に記載のリチウム回収方法。

[請求項12]

前記第 2 電極が、多孔質構造を有して前記リチウムイオン伝導性電解質膜に接触し、

前記電源がさらに、前記第 1 電源の正極に直列に接続する第 2 電源を含み、

前記電極がさらに、前記第 2 電源の正極に接続すると共に、前記酸回収槽、前記リチウム供給槽、または前記第 2 電極が設けられていない前記アルカリ回収槽のいずれかの槽内に設けられた第 3 電極を含む請求項 11 に記載のリチウム回収方法。

[請求項13]

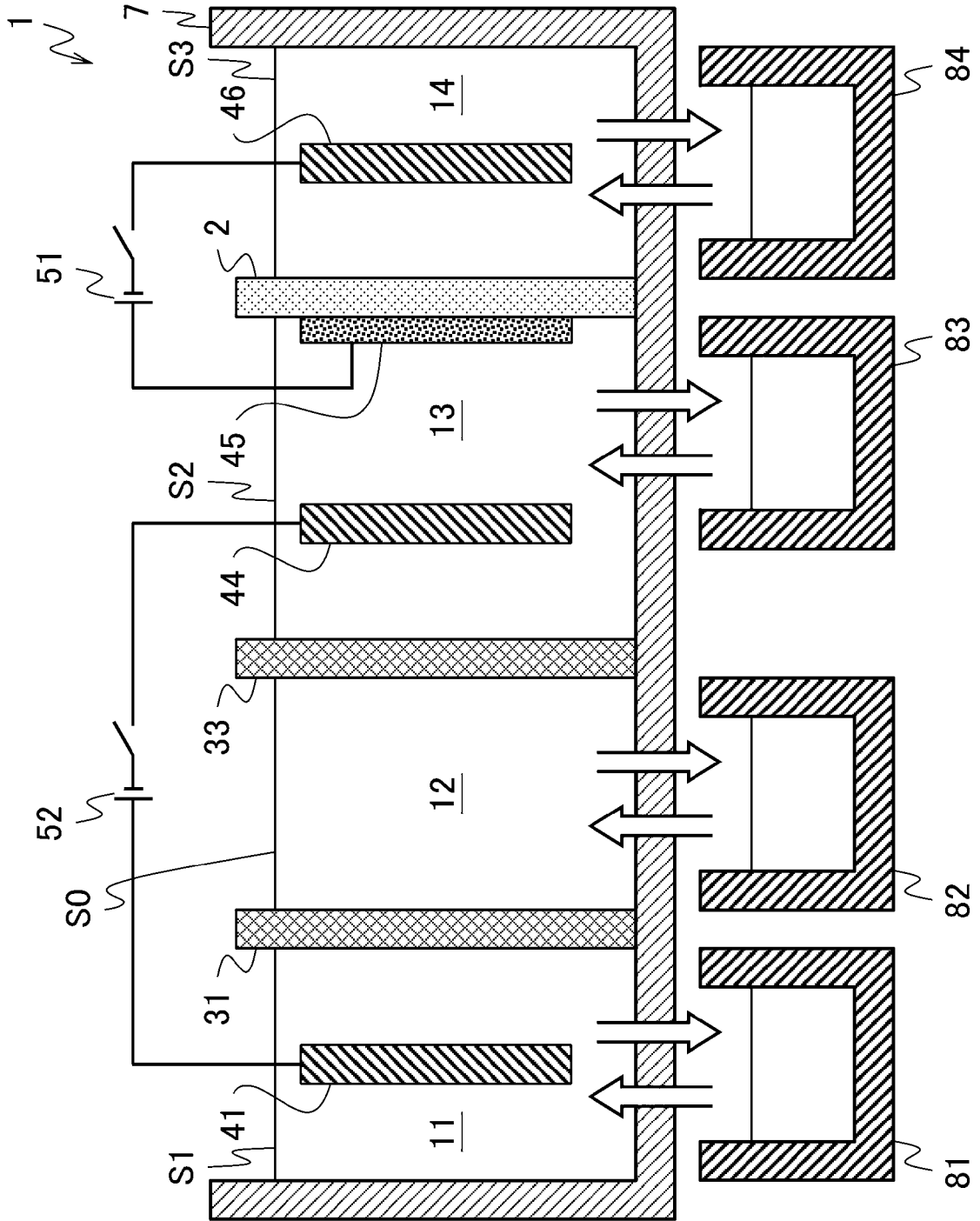
前記第 1 電極および前記第 2 電極が、多孔質構造を有して前記リチウムイオン伝導性電解質膜に接触させて設けられ、

前記リチウム回収槽内に前記リチウムイオン伝導性電解質膜および前記第 1 電極から離間して設けられた副電極と前記第 1 電極との間に接続した副電源がさらに、前記第 1 電極を正とする電圧を印加することを特徴とする請求項 11 または請求項 12 に記載のリチウム回収方法。

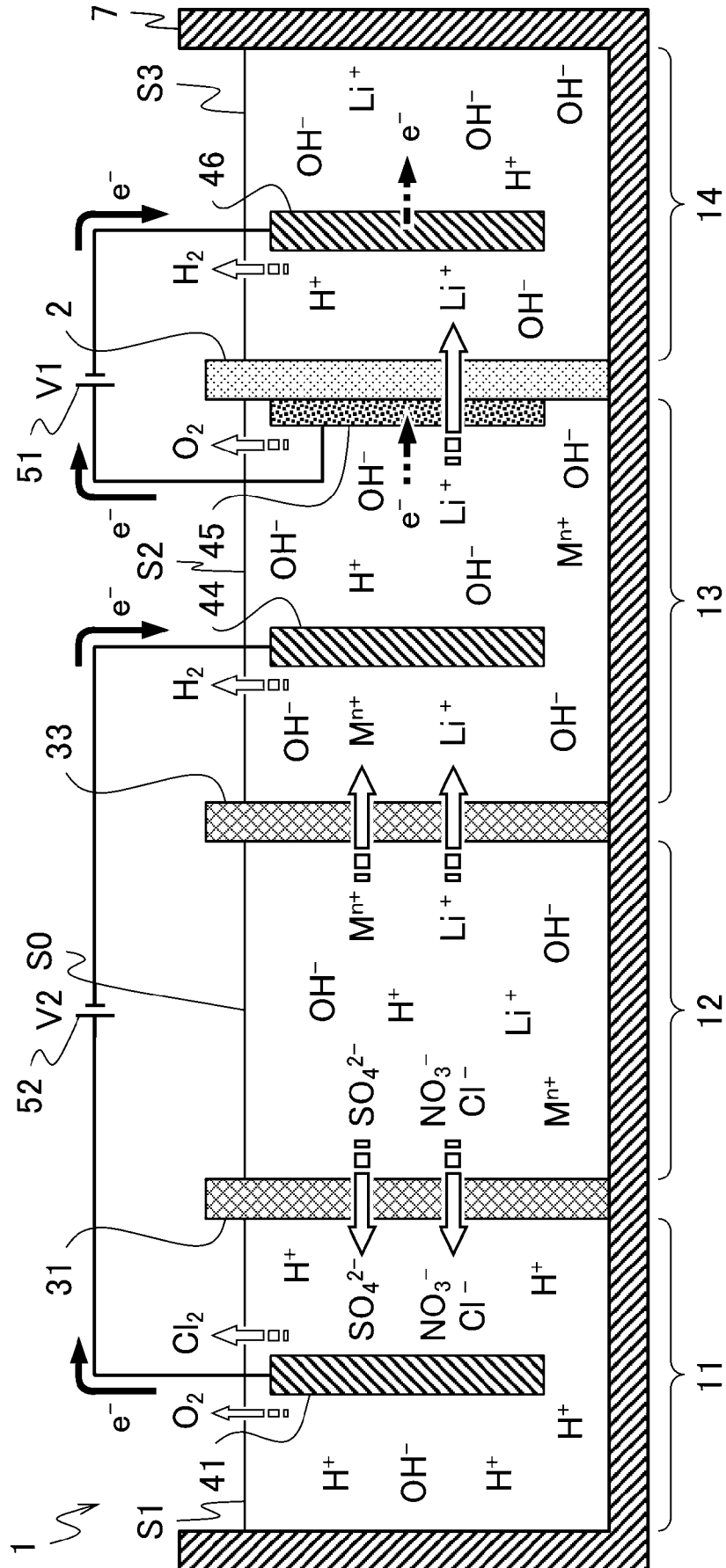
[請求項14]

負極を前記第 1 電極に接続した前記電源が、前記リチウムイオン伝導性電解質膜の両面間に、前記リチウムイオン伝導性電解質膜に含まれる少なくとも 1 種の金属元素の還元電位に到達させる前記リチウムイオン伝導性電解質膜への印加電圧以上の電位差を生じさせる電圧を印加することを特徴とする請求項 13 に記載のリチウム回収方法。

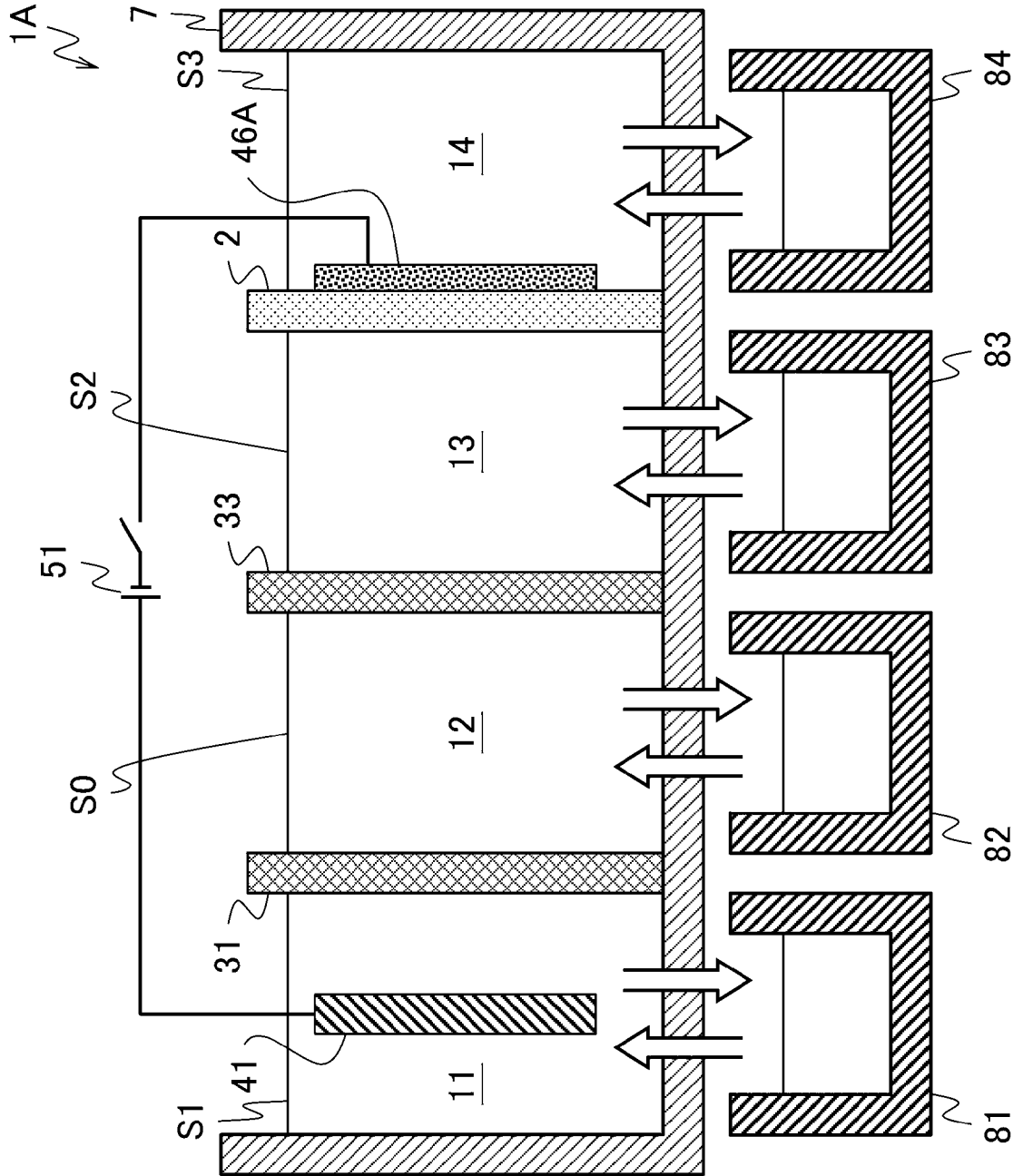
[図1]



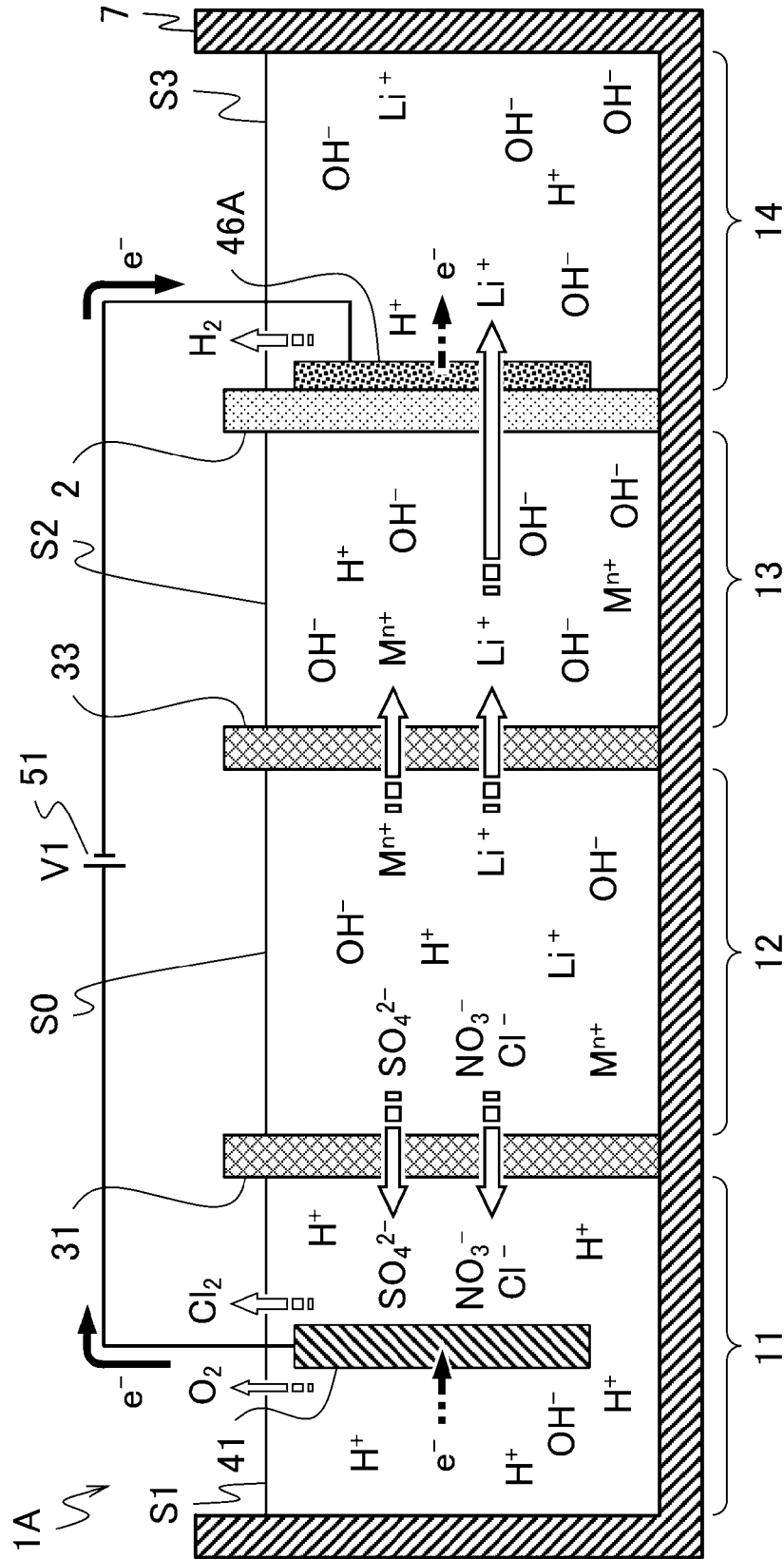
[図2]



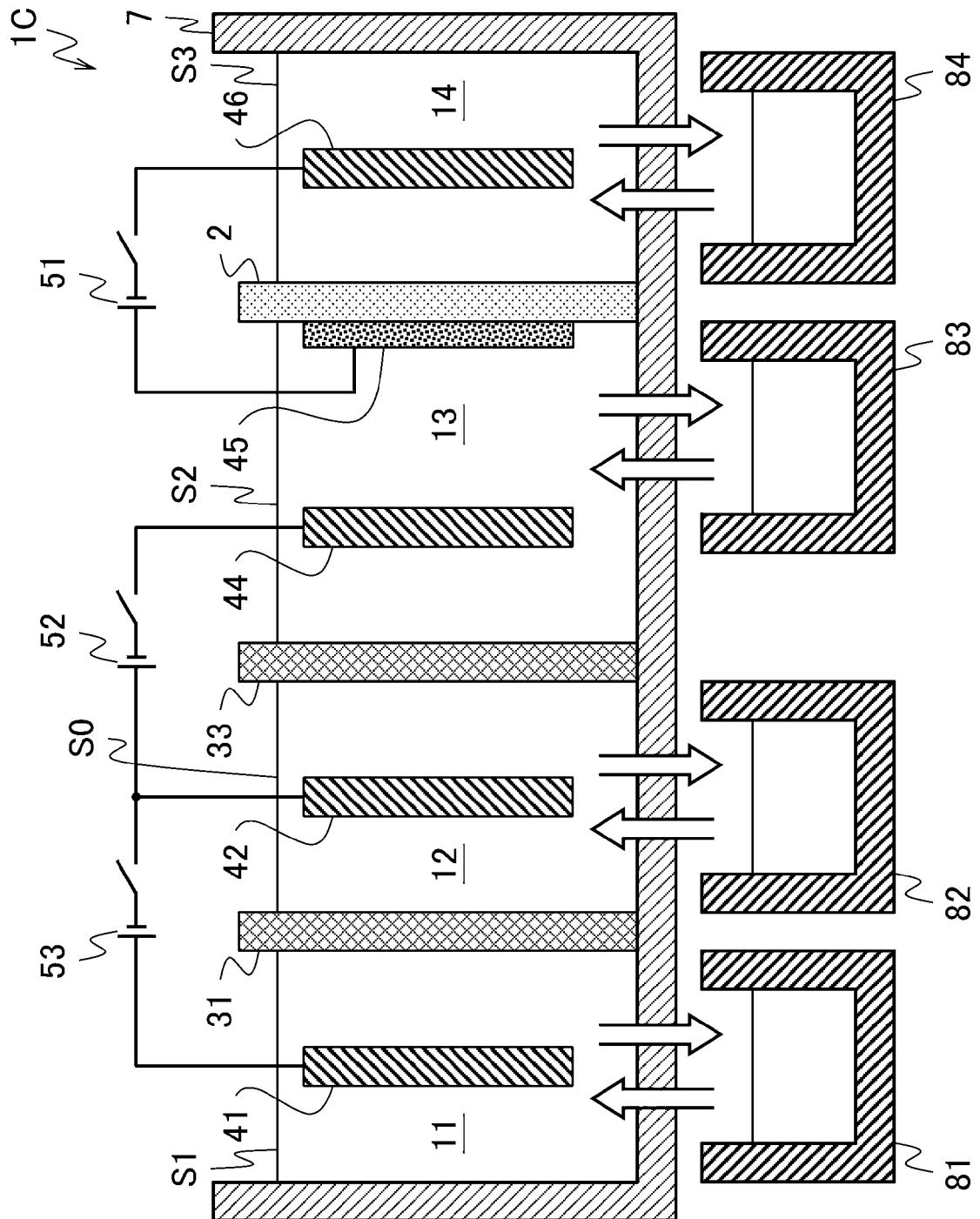
[図3]



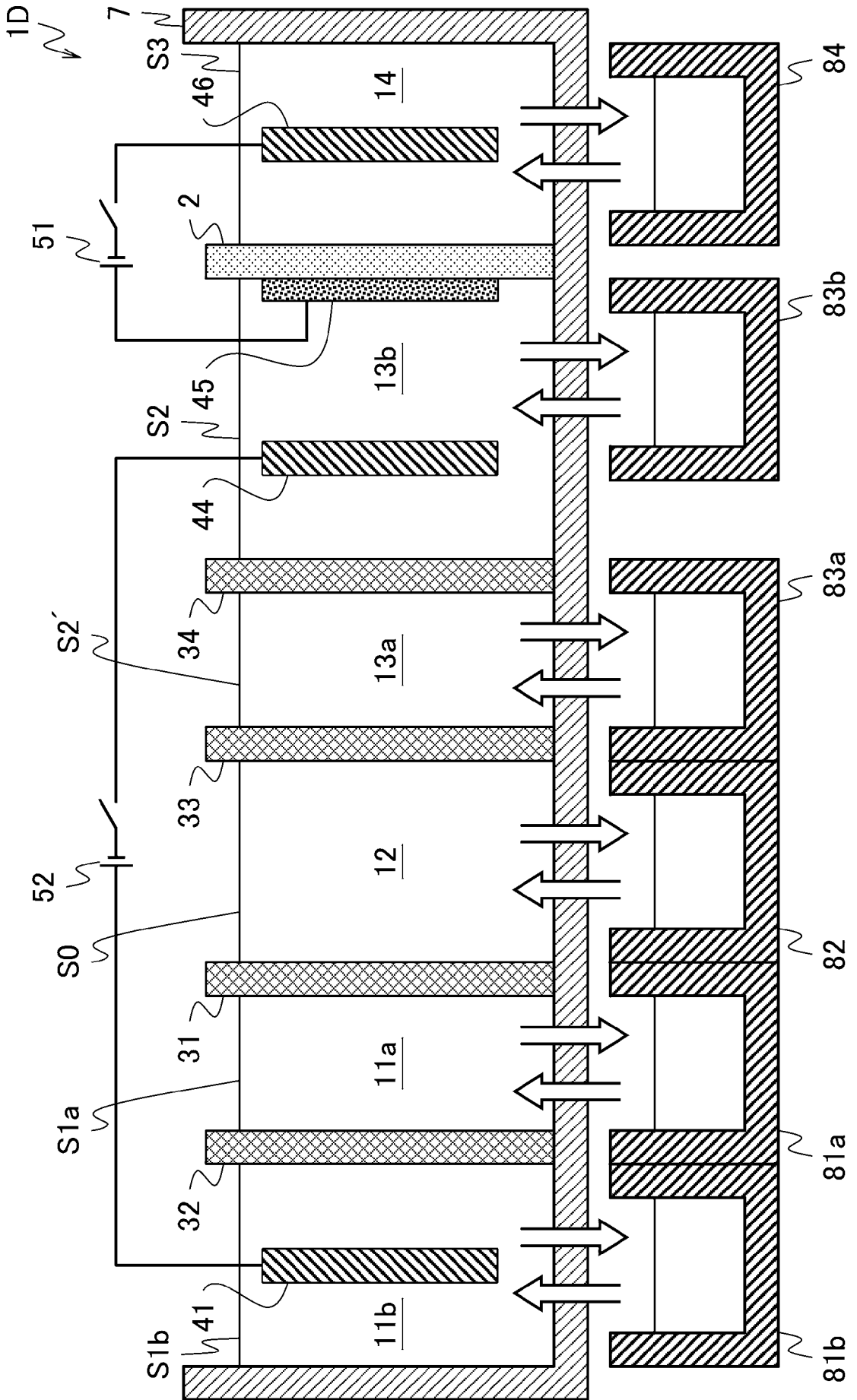
[図4]



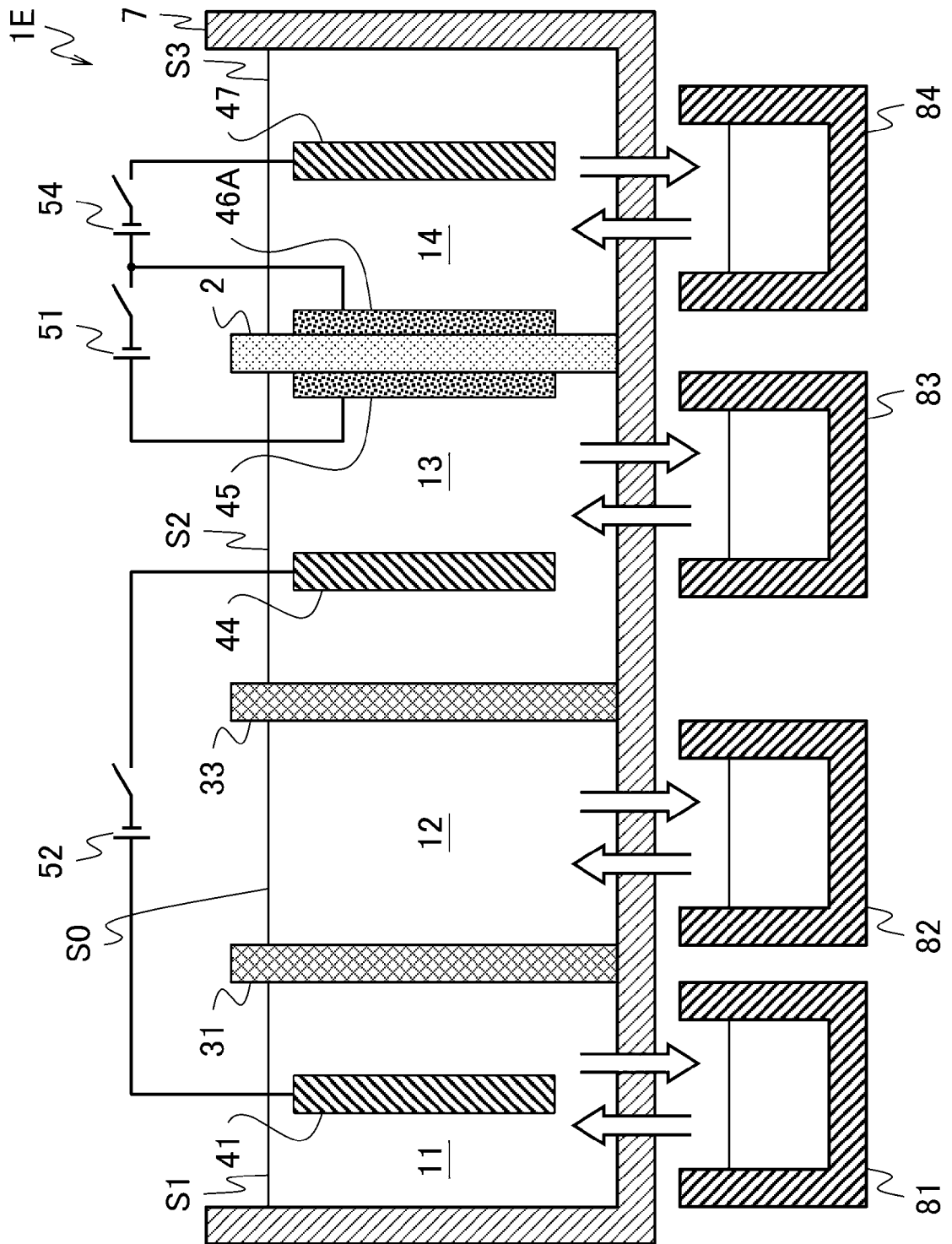
[図6]



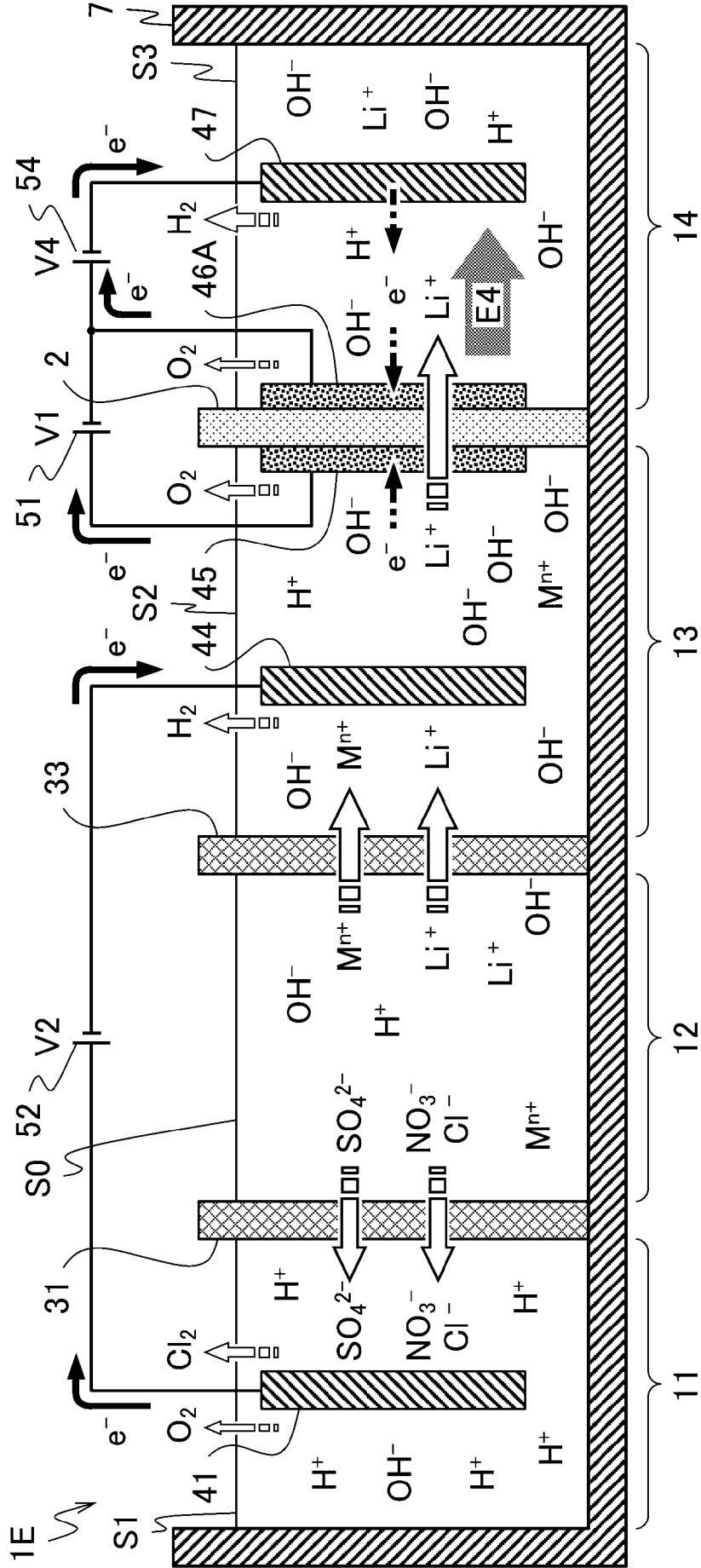
[図7]



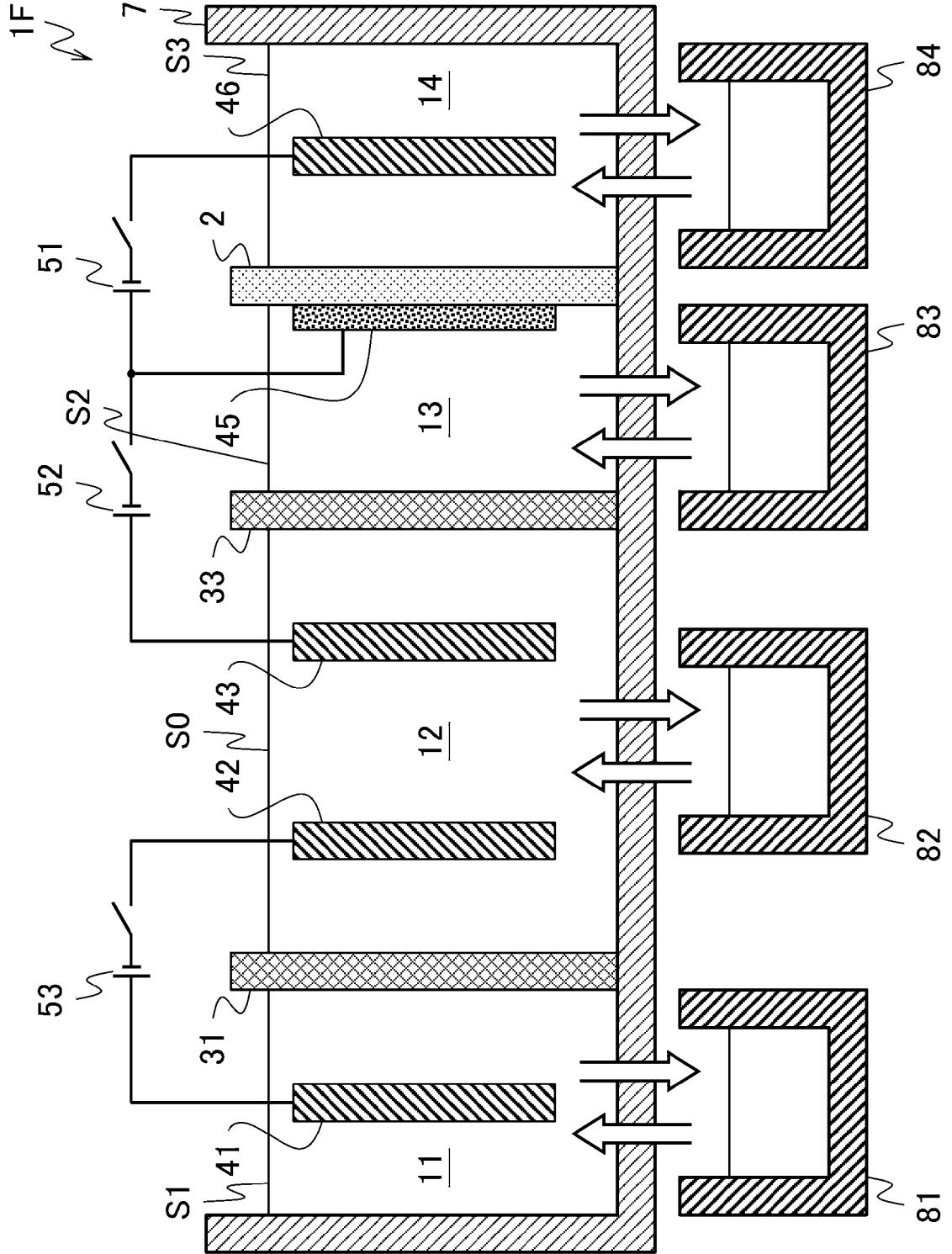
[図8]



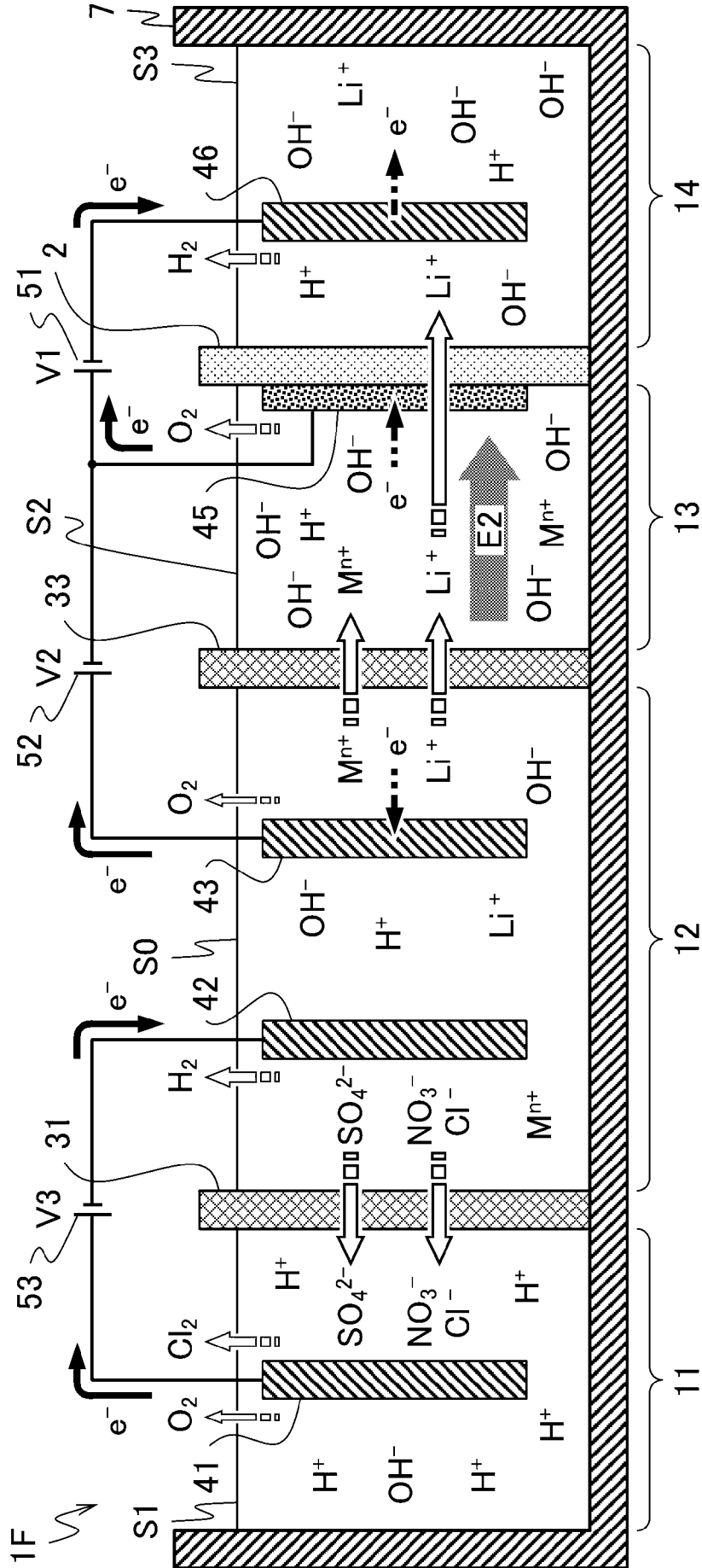
[図9]



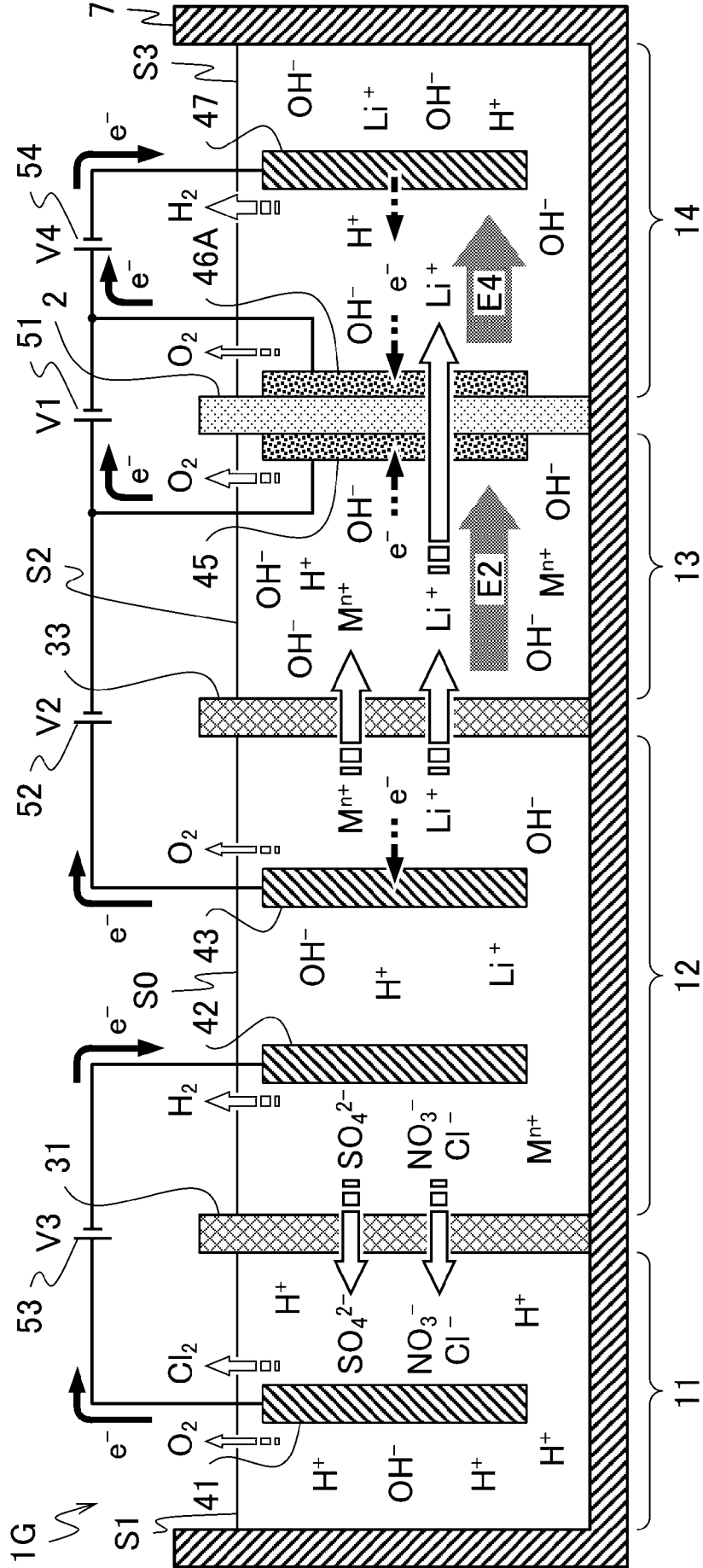
[図10]



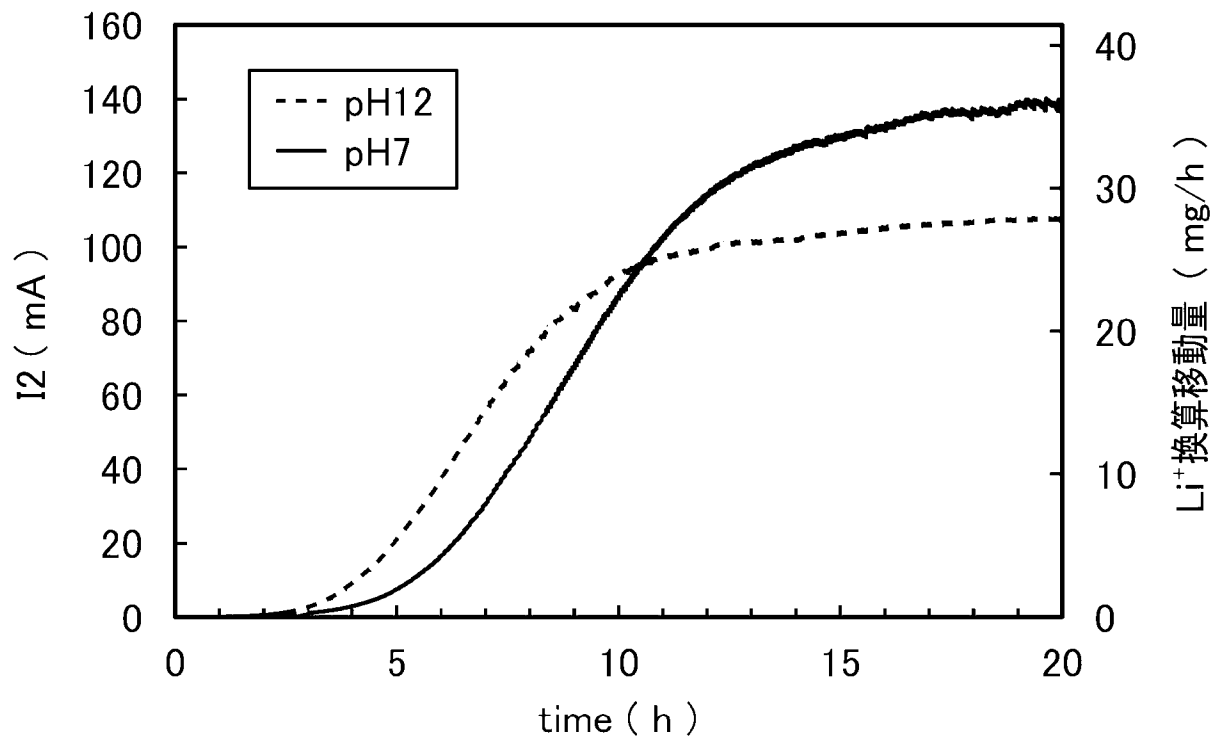
[図11]



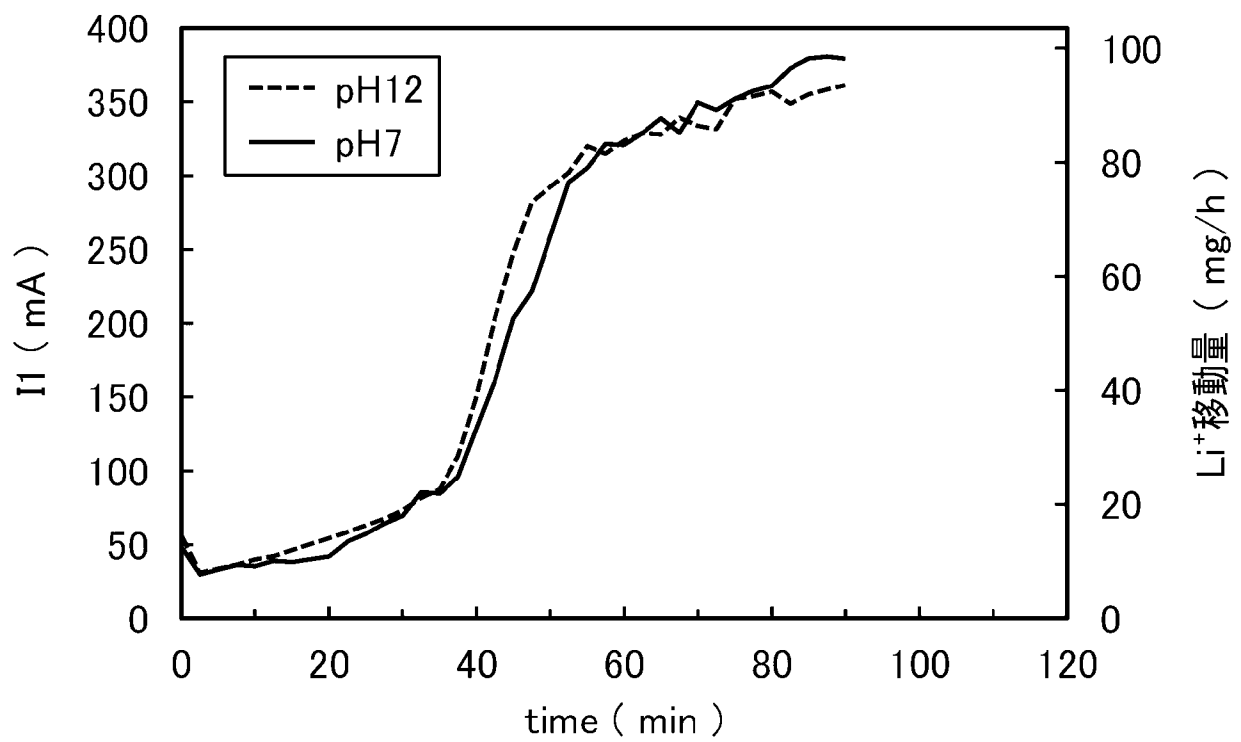
[図12]



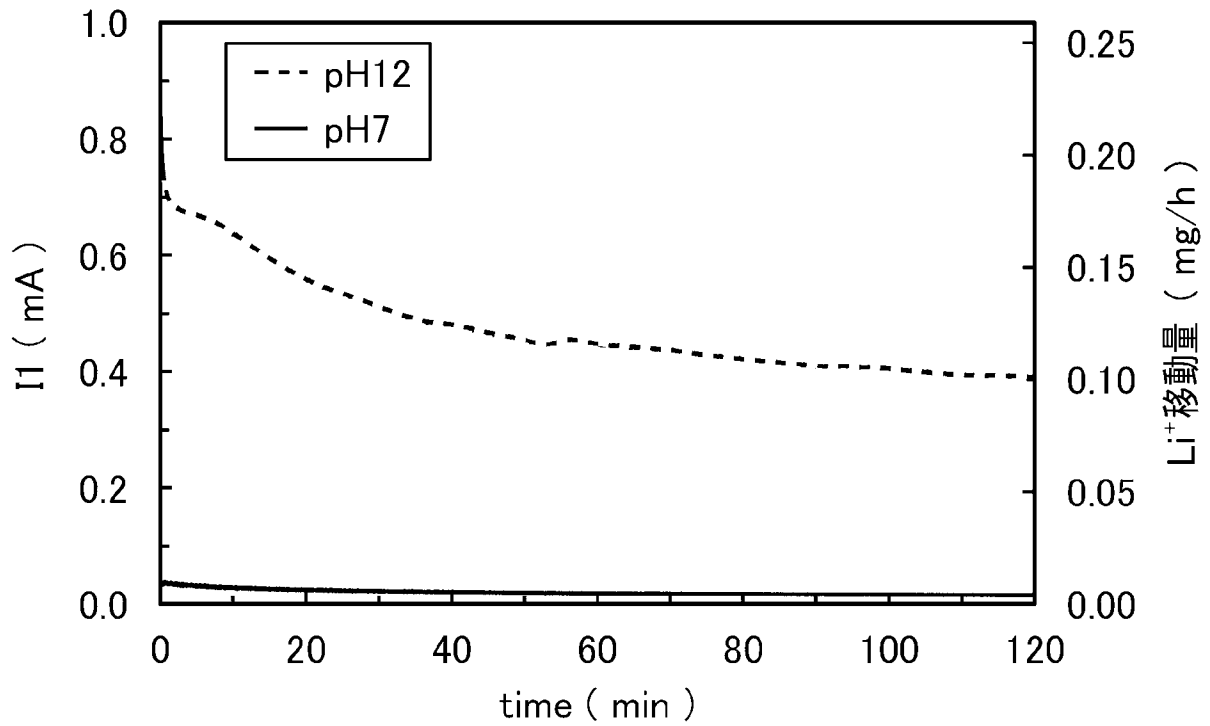
[図13]



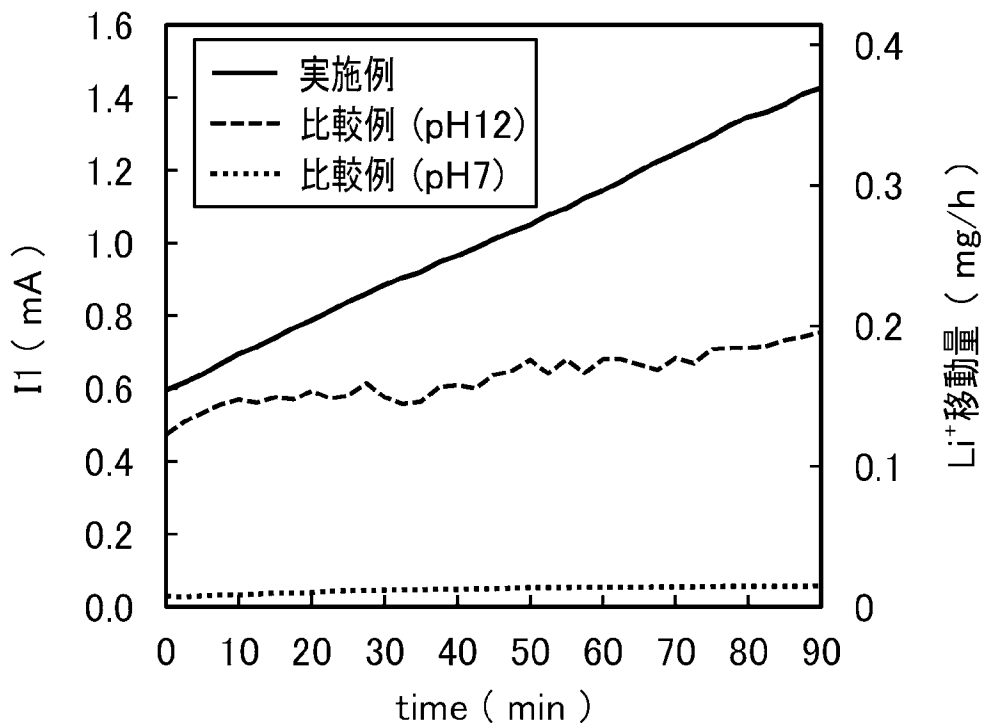
[図14]



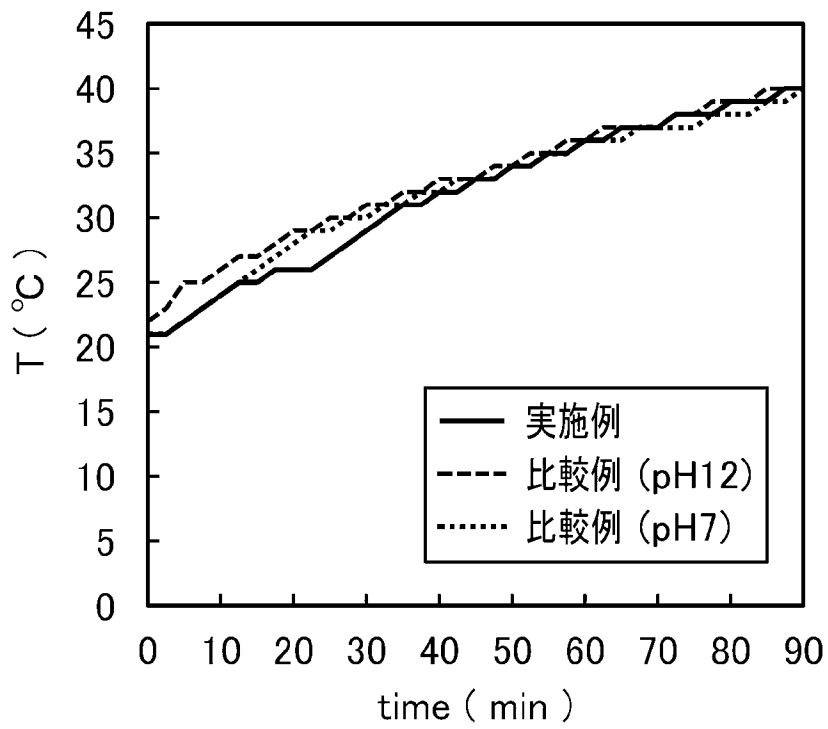
[図15]



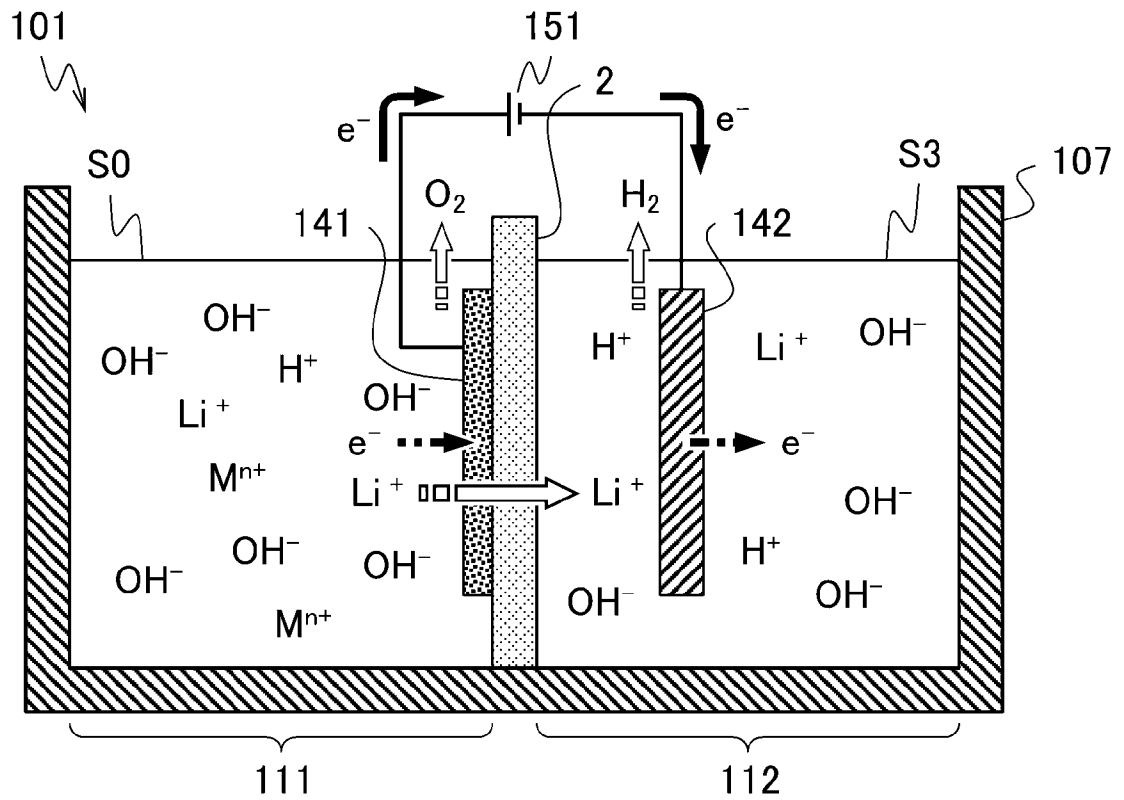
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>B01D 61/44(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; C01D 15/02(2006.01)i; C22B 26/12(2006.01)i; C22B 3/02(2006.01)i; C22B 3/20(2006.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 9/21(2021.01)i; B09B 3/70(2022.01)i; C25B 1/46(2006.01)i; B09B 101/16(2022.01)n; C02F 1/469(2023.01)i</p> <p>FI: B01D61/44 500; C22B3/02; C22B26/12; C22B3/20; B09B3/70; C25B9/21; C25B13/07; C02F1/469 ZAB; B01D61/46 500; B01D61/46 510; C01D15/02; C25B1/46; B09B101:16</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01D53/22; B01D61/00-71/82; C02F1/44; C02F1/46-1/48; C01D15/02; C22B1/00-61/00; C25B1/00-9/77; C25B13/00-15/08; B09B3/70; B09B101/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
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 2019-141808 A (HIROSAKI UNIV.) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, examples, drawings	1-14
A	JP 2014-173144 A (ASUTOMU KK) 22 September 2014 (2014-09-22) claims, examples, drawings	1-14
A	JP 2012-200666 A (DOWA ECO-SYSTEM CO., LTD.) 22 October 2012 (2012-10-22) claims, examples, drawings	1-14
A	JP 2012-234732 A (ASAHI KASEI CORP.) 29 November 2012 (2012-11-29) claims, examples, drawings	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
05 June 2023		20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013395

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-141808 A	29 August 2019	(Family: none)	
JP 2014-173144 A	22 September 2014	JP 5367190 B1	
JP 2012-200666 A	22 October 2012	(Family: none)	
JP 2012-234732 A	29 November 2012	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 61/44(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; C01D 15/02(2006.01)i; C22B 26/12(2006.01)i; C22B 3/02(2006.01)i; C22B 3/20(2006.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 9/21(2021.01)i; B09B 3/70(2022.01)i; C25B 1/46(2006.01)i; B09B 101/16(2022.01)n; C02F 1/469(2023.01)i FI: B01D61/44 500; C22B3/02; C22B26/12; C22B3/20; B09B3/70; C25B9/21; C25B13/07; C02F1/469 ZAB; B01D61/46 500; B01D61/46 510; C01D15/02; C25B1/46; B09B101/16</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D53/22; B01D61/00-71/82; C02F1/44; C02F1/46-1/48; C01D15/02; C22B1/00-61/00; C25B1/00-9/77; C25B13/00-15/08; B09B3/70; B09B101/16</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-141808 A（国立大学法人弘前大学）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-173144 A（株式会社アストム）22.09.2014（2014 - 09 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-200666 A（DOWAエコシステム株式会社）22.10.2012（2012 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-234732 A（旭化成株式会社）29.11.2012（2012 - 11 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>			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 2019-141808 A（国立大学法人弘前大学）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14	A	JP 2014-173144 A（株式会社アストム）22.09.2014（2014 - 09 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14	A	JP 2012-200666 A（DOWAエコシステム株式会社）22.10.2012（2012 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14	A	JP 2012-234732 A（旭化成株式会社）29.11.2012（2012 - 11 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14
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 2019-141808 A（国立大学法人弘前大学）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14															
A	JP 2014-173144 A（株式会社アストム）22.09.2014（2014 - 09 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14															
A	JP 2012-200666 A（DOWAエコシステム株式会社）22.10.2012（2012 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14															
A	JP 2012-234732 A（旭化成株式会社）29.11.2012（2012 - 11 - 29） 特許請求の範囲、実施例、図面	1-14															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.06.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>相田 元 4D 3647</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3468</p>																

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013395

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2019-141808 A	29.08.2019	(ファミリーなし)	
JP 2014-173144 A	22.09.2014	JP 5367190 B1	
JP 2012-200666 A	22.10.2012	(ファミリーなし)	
JP 2012-234732 A	29.11.2012	(ファミリーなし)	