

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635992号
(P7635992)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 2 B 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12	
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/24	1 0 1
C 0 2 F 1/28 (2023.01)	C 0 2 F 1/28	A
B 0 3 C 1/00 (2006.01)	B 0 3 C 1/00	A
B 0 3 C 1/28 (2006.01)	B 0 3 C 1/28	
請求項の数 23 (全12頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-521946(P2021-521946)	(73)特許権者	521001054
(86)(22)出願日	令和1年7月5日(2019.7.5)		モーゼル テクノロジーズ, リミテッド
(65)公表番号	特表2021-529265(P2021-529265 A)		ライアピリティー カンパニー
(43)公表日	令和3年10月28日(2021.10.28)		MOSELLE TECHNOLOGI ES, LLC
(86)国際出願番号	PCT/US2019/040698		アメリカ合衆国 テキサス州 7 5 2 3 4
(87)国際公開番号	WO2020/010313		, ファーマーズブランチ, ディプロマッ トドライブ 1 3 9 9 5, スイート 3 0 0
(87)国際公開日	令和2年1月9日(2020.1.9)	(74)代理人	110001302
審査請求日	令和4年6月17日(2022.6.17)		弁理士法人北青山インターナショナル
(31)優先権主張番号	62/694,943	(72)発明者	オルブライト, ロバート, エル.
(32)優先日	平成30年7月6日(2018.7.6)		アメリカ合衆国 テキサス州 7 5 2 3 4
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	, ファーマーズブランチ, ディプロマッ トドライブ 1 3 9 9 5, スイート 3 0 0
			マイヤー, スタンリー, エム.
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノ粒子を用いて溶液からリチウムを回収するための方法および組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収する方法であって、
 ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、
 スチレンモノマーを重合して、ポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、
 ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルのジベンゾ部分を介してクラウンエー
 テルを付着させて、リチウム吸着媒体を形成するステップと、
 リチウムイオン含有液体をリチウム吸着媒体に曝して、リチウムの豊富な吸着媒体と、
 リチウムの枯渇した液体とを形成するステップと、
 リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出して、抽出したリチウムイオンと
 、再生したリチウム吸着媒体とを形成するステップとを備えており、
 クラウンエーテルが、ジベンゾ - 1 2 - クラウン - 4 - エーテルを含み、
 ナノ粒子の表面の 7 5 % 以上がポリスチレンでコーティングされていることを特徴とする
 方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、
 ナノ粒子が、1 グラムあたり 1 0 平方メートル ~ 1 グラムあたり 5 , 0 0 0 平方メー
 トルの表面積を有することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、

ナノ粒子が、1グラムあたり100平方メートル～1グラムあたり500平方メートルの表面積を有することを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項1に記載の方法において、
ナノ粒子が鉄材料を含むことを特徴とする方法。

【請求項5】

請求項4に記載の方法において、
リチウムの豊富な吸着媒体を、リチウムの枯渇した液体から磁気的に分離するステップをさらに備えることを特徴とする方法。

【請求項6】

請求項1に記載の方法において、
ナノ粒子が非磁性鉄を含むことを特徴とする方法。

【請求項7】

請求項1に記載の方法において、
リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出することには、リチウムの豊富な吸着媒体を炭酸、酢酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸およびそれらの組合せのうちの少なくとも1つで処理することが含まれることを特徴とする方法。

【請求項8】

請求項1に記載の方法において、
抽出したリチウムイオンを、再生したリチウム吸着媒体から分離するステップをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項9】

請求項8に記載の方法において、
抽出したリチウムイオンを沈殿させて、沈殿したリチウム塩を形成するステップをさらに含み、沈殿したリチウム塩が、炭酸リチウム、ケイ酸リチウム、シュウ酸リチウムおよびそれらの組合せのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項9に記載の方法において、
沈殿したリチウム塩を乾燥させて、乾燥リチウム塩を形成するステップをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項1に記載の方法において、
遠心分離によって、リチウムの豊富な吸着媒体をリチウムの枯渇した液体から分離するステップをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項12】

請求項1に記載の方法において、
ポリスチレン被覆ナノ粒子が、ポリスチレン被覆ナノ粒子を酸性条件に曝してもポリスチレン被覆ナノ粒子が分解しない安定性を有することを特徴とする方法。

【請求項13】

請求項1に記載の方法において、
抽出には、二酸化炭素を含む水にリチウムの豊富な吸着媒体を曝すことが含まれることを特徴とする方法。

【請求項14】

請求項1に記載の方法において、
被覆には、スチレンモノマーを含む溶液にナノ粒子を添加することが含まれることを特徴とする方法。

【請求項15】

請求項1に記載の方法において、
重合には、スチレンモノマーにフリーラジカル開始剤を添加することが含まれ、
フリーラジカル開始剤が、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチル、メチルラジカ

10

20

30

40

50

ル源、ベンゾイルオキシラジカル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化アセトン、ペルオキシ二硫酸塩、過酸化ハロゲン、アゾ化合物、およびそれらの組合せのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする方法。

【請求項16】

請求項1に記載のリチウム吸着媒体を製造する方法であって、

ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、
スチレンモノマーを重合して、ポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、
ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルのジベンゾ部分を介してジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルを付着させて、リチウム吸着媒体を形成するステップとを含み、
ナノ粒子の表面の75%以上がポリスチレンでコーティングされていることを特徴とする方法。

10

【請求項17】

リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するためのリチウム吸着媒体であって、

鉄材料を含むナノ粒子と、
ナノ粒子の表面を被覆するポリスチレンと、
ポリスチレンにクラウンエーテルのジベンゾ部分を介して付着したクラウンエーテルとを備えており、
クラウンエーテルが、ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルを含み、
ナノ粒子の表面の75%以上がポリスチレンで被覆されていることを特徴とするリチウム吸着媒体。

20

【請求項18】

請求項17に記載のリチウム吸着媒体において、
鉄材料が、磁性鉄、非磁性鉄およびそれらの組合せのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とするリチウム吸着媒体。

【請求項19】

請求項17に記載のリチウム吸着媒体において、
ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルに付着したリチウムイオンをさらに含むことを特徴とするリチウム吸着媒体。

【請求項20】

請求項17に記載のリチウム吸着媒体において、
ナノ粒子の表面の95%以上がポリスチレンで被覆されていることを特徴とするリチウム吸着媒体。

30

【請求項21】

リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するためのリチウム吸着媒体を調製する方法であって、

リチウム吸着媒体が、ポリスチレン被覆ナノ粒子およびクラウンエーテルを含み、
リチウム吸着媒体が、
ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、
スチレンモノマーを重合して、ポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、
ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルのジベンゾ部分を介してクラウンエーテルを付着させて、リチウム吸着媒体を形成するステップと、
リチウムイオン含有液体をリチウム吸着媒体に曝して、リチウムの豊富な吸着媒体と、リチウムの枯渇した液体とを形成するステップと、
リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出して、抽出したリチウムイオンと、再生したリチウム吸着媒体とを形成するステップと
を含むプロセスによって調製されており、
クラウンエーテルが、ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルを含み、
ナノ粒子の表面の75%以上がポリスチレンで被覆されていることを特徴とする方法。

40

【請求項22】

50

請求項 2 1 に記載の方法において、

ナノ粒子が、磁性鉄、非磁性鉄およびそれらの組合せのうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 に記載の方法において、

ナノ粒子の表面の 9 5 % 以上がポリスチレンで被覆されていることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、いくつかの実施形態では、水源からリチウムを単離することに関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムおよびリチウム塩は、医薬品、セラミックス、冶金、花火、軍事用途など、多くの用途がある。近年の再生可能エネルギーへの取り組みの急増により、携帯用電子機器や電気自動車などの充電式リチウムイオン電池の原料となるリチウムに対する需要が高まっている。

【0 0 0 3】

世界のリチウムの殆どは、地下プールから塩水を採取し、その塩水を池に入れた後、太陽の熱で池を蒸発させて塩分を残す方法で、得られている。リチウム鉱石の採掘は遙かにコストがかかり経済的ではないため、現在では、この方法が最も普及している。太陽蒸発はリチウム鉱石の直接採掘よりも安価であるが、太陽蒸発により得られる生成物は純粋ではなく、塩水に含まれる他の塩からリチウム塩を分離するために追加の処理が必要となる。

20

【0 0 0 4】

塩水から高純度のリチウム塩を安定した形態で選択的に回収することが望ましい。

【発明の概要】

【0 0 0 5】

一態様によれば、本方法は、ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、スチレンモノマーを重合してポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルを付着させてリチウム吸着媒体を形成するステップとを含む。本方法は、リチウムイオン含有液体をリチウム吸着媒体に曝して、リチウムの豊富な吸着媒体と、リチウムの枯渇した液体とを形成するステップと、リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出して、抽出したリチウムイオンと、再生したリチウム吸着媒体とを形成するステップとを含むことができる。

30

【0 0 0 6】

一態様によれば、リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するためのリチウム吸着媒体は、ポリスチレン被覆ナノ粒子と、クラウンエーテルとを含み、このリチウム吸着媒体が、ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、スチレンモノマーを重合してポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルを付着させてリチウム吸着媒体を形成するステップと、リチウムイオン含有液体をリチウム吸着媒体に曝して、リチウムの豊富な吸着媒体と、リチウムの枯渇した液体とを形成するステップと、リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出して、抽出したリチウムイオンと、再生したリチウム吸着媒体とを形成するステップとを含むプロセスによって調製されている。

40

【0 0 0 7】

一実施例では、ナノ粒子が、1 グラム当たり約 1 0 平方メートル～約 5 , 0 0 0 平方メートルの表面積を有する。ナノ粒子は、1 グラム当たり約 1 0 平方メートル～約 5 0 0 平方メートルの表面積を含むことができる。ナノ粒子は、磁性鉄などの鉄材料を含むことができる。ナノ粒子は、非磁性鉄を含むことができる。ナノ粒子は、鉄、第一鉄および酸化鉄を含むことができる。クラウンエーテルは、ジベンゾ - 1 2 - クラウン - 4 - エーテル、ジアザ - 1 2 - クラウン - 4 エーテル、ジベンゾ - 1 5 - クラウン - 5 エーテル、ジア

50

ザ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 エーテル、およびジアザ - 18 - クラウン - 6 エーテルを含むことができる。

【0008】

一態様によれば、本方法は、再生したリチウム吸着媒体から、抽出したリチウムイオンを分離するステップを含む。いくつかの実施形態では、リチウムの豊富な吸着媒体は、リチウムの枯渇した液体から磁気的に分離される。リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを抽出することは、リチウムの豊富な吸着媒体を弱酸で処理することによって行われるようにしてもよい。弱酸としては、炭酸、酢酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸およびそれらの組合せのうちの1または複数を含むことができる。

【0009】

一態様によれば、本方法は、沈殿したリチウム塩を乾燥させて、乾燥リチウム塩を形成するステップと、遠心分離によって、リチウムの豊富な吸着媒体を、リチウムの枯渇した液体から分離するステップとを含む。いくつかの実施形態では、本方法は、遠心分離によって、リチウムの豊富な吸着媒体をリチウムが枯渇した液体から分離するステップを含む。重合は、リチウムイオンの吸着のために、クラウンエーテルの酸素およびナノ粒子との干渉を制限することにより、クラウンエーテルの好ましい付着部位を提供することができる。重合は、ナノ粒子を酸性条件下で使用して、ナノ粒子を分解することなく、またはナノ粒子の分解を制限しながら、リチウムの豊富な吸着媒体からリチウムイオンを除去することを可能にする。抽出には、リチウムの豊富な吸着媒体を、二酸化炭素を含む水に曝すことが含まれる。抽出したリチウムイオンは、沈殿して、沈殿リチウム塩を形成することができ、その場合、沈殿したリチウム塩は、炭酸リチウム、ケイ酸リチウム、シュウ酸リチウムおよびそれらの組合せを含むことができる。被覆には、スチレンモノマーおよびフリーラジカル開始剤を含む溶液にナノ粒子を添加することが含まれる。

【0010】

いくつかの実施形態では、リチウム吸着媒体を生成するための方法が、ナノ粒子をスチレンモノマーで被覆するステップと、スチレンモノマーを重合してポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するステップと、ポリスチレン被覆ナノ粒子にジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルを付着させてリチウム吸着媒体を形成するステップとを含む。

【0011】

いくつかの実施形態によれば、リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するためのリチウム吸着媒体が提供される。リチウム吸着媒体は、鉄を含むナノ粒子と、ナノ粒子の表面を被覆するポリスチレンと、ポリスチレンに付着したクラウンエーテルとを含むことができる。鉄は、磁性鉄、非磁性鉄およびそれらの組合せを含むことができる。クラウンエーテルは、ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテル、ジアザ - 12 - クラウン - 4 エーテル、ジベンゾ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジアザ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 エーテル、およびジアザ - 18 - クラウン - 6 エーテルを含むことができる。いくつかの実施形態では、ナノ粒子の表面の約75%以上がポリスチレンで被覆されている。いくつかの実施形態によれば、ナノ粒子の表面の約95%以上がポリスチレンで被覆される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

本開示のいくつかの実施形態は、本開示および添付の図面を部分的に参照することによって理解されるであろう。

【図1】図1は、本開示の特定の例示的な実施形態に係る、リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するための方法のフローチャートを示している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は、いくつかの実施形態では、ナノ粒子を用いて溶液からリチウムを回収するための方法および組成物に関する。溶液は、天然に存在する塩水源であってもよい。本方法および組成物は、塩水溶液からリチウム塩を選択的に抽出することができる。塩水溶液に

10

20

30

40

50

は、海水、塩水湖、塩水湖または乾燥湖に関連する浅い地下水バイン、地熱塩水、および堆積盆地の深い塩水から得られるものが含まれる。例えば、塩水は、カリフォルニア州のデスバレーやアルゼンチンから得られる。リチウム塩を選択的に抽出することは、ナトリウム塩やカリウム塩などの他の塩からの更なる分離を必要としないという、既存の抽出方法に勝る利点がある。さらに、記載したナノ粒子は、ナノ粒子の製造コストおよび廃棄物を低減するために再生することができる。いくつかの実施形態において、磁性ナノ粒子は、リチウムが塩水から隔離されると、望ましくは、塩水からのナノ粒子の磁気分離が可能になる。流体からのナノ粒子の磁気分離は、目詰まりして交換する必要のあるフィルタを必要とせず、高いスループットで使用することができるため、従来の濾過方法に比べて有利である。磁性粒子は、鉄鋼材料を、磁気状態にあるか否かにかかわらず含むことができる。鉄粒子は、磁場に曝すことによって抽出することができる。磁性状態の鉄粒子は、別の鉄鋼材料および/または磁場に曝すことによって抽出することができる。

10

【0014】

図1は、リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収する方法のフローチャートを示している。図1に示すように、本方法100は、ナノ粒子、スチレンモノマーおよびラジカル開始剤を混合するステップ102を含む。これらの要素は、ガラスまたは金属容器内で混合することができ、オーバーヘッドスターラー、磁気攪拌棒、振とうおよびそれらの組合せを用いて混合することができる。混合102は、水溶液中で行うことができる。いくつかの実施形態では、混合102は、ジエチルエーテル、ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、アセトンおよびそれらの混合物を含む他の溶媒中に行うことができる。ナノ粒子、スチレンモノマーおよびラジカル開始剤を混合している間(102)、スチレンモノマーは、ファンデルワールス力、双極子相互作用および水素結合を含む分子間力を介して、ナノ粒子の表面を被覆する。

20

【0015】

本方法100において、ナノ粒子は、鉄、磁性鉄、非磁性鉄およびそれらの組合せを含む任意の金属を含むことができる。例えば、ナノ粒子は、任意の同素体、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)および二酸化鉄を含むことができる。ナノ粒子は、1グラム当たり約10平方メートル~約5,000平方メートルの表面積を有することができる。好ましくは、ナノ粒子は、1グラム当たり約100平方メートル、または1グラム当たり約500平方メートルの表面積を有することができる。本発明者等は、1グラム当たり約100平方メートル~約500平方メートルの表面積が、有利には、ナノ粒子の捕捉を容易にするサイズのナノ粒子を提供しながら、効率的な回収を促進するためのリチウムの多数の付着部位を提供することを見出した。ラジカル開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチル、メチルラジカル源、ベンゾイルオキシラジカル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化アセトン、ペルオキシ二硫酸塩、過酸化ハロゲン、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなアゾ化合物、およびそれらの組合せを含むことができる。

30

【0016】

図1に示すように、いくつかの実施形態では、本方法100は、モノマーを重合するステップ104を含む。モノマーの重合104には、スチレンモノマーの重合プロセスを開始してポリスチレン被覆ナノ粒子を形成するためにラジカル開始剤を活性化することが含まれる。活性化には、スチレン系モノマーの重合を誘発するために、フリーラジカル開始剤を加熱するか、またはラジカル形成を誘導することが含まれる。重合は、水を含む水溶液中、またはジエチルエーテル、ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、アセトンおよびそれらの混合物などの溶媒中に行うことができる。いくつかの実施形態では、ナノ粒子の表面積の少なくとも約75%がポリスチレンで被覆されている。本発明者等は、ナノ粒子の表面積の被覆率が低すぎると、スチレンモノマーが折りたたまれることにより、クラウンエーテルが付着し得る部位をブロックすることを発見した。好ましい実施形態では、ナノ粒子の表面積の少なくとも約75%、より好ましくはすべてが、ポリスチレンで被覆されている。ナノ粒子の表面積をポリスチレンで十分に被覆することにより、有利にはクラウンエーテルが高収率で結合する部位が提供され

40

50

る。ポリスチレン被覆率が低いと、クラウンエーテルが結合する部位が少なくなり、ナノ粒子の金属イオン結合能が低下する。ナノ粒子のポリスチレン被覆率が高いほど、ポリスチレン上のクラウンエーテルの結合収率が高くなり、それにより、ナノ粒子上に金属イオンを結合するためのクラウンエーテル部位がより多く形成される。

【0017】

本方法100は、図1に示すように、ポリスチレン被覆ナノ粒子にクラウンエーテルを添加して、リチウムイオン吸着媒体などの金属イオン吸着媒体を形成するステップ106を含む。クラウンエーテルは、ポリスチレン被覆ナノ粒子に結合することができ、その結果、クラウンエーテルが、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、セシウム、マグネシウムおよびそれらの組合せを含む金属塩に有利に結合することができる。ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルなどのクラウンエーテルは、クラウンエーテルのジベンゾ部分を介してポリスチレン被覆ナノ粒子に結合することができ、その結果、リチウムなどの金属塩を結合するために利用可能なクラウンエーテル部分を残すことができる。クラウンエーテルは、共有結合、スタッキング、ファンデルワールス力、双極子相互作用およびそれらの組合せを介して、ポリスチレン被覆ナノ粒子に結合することができる。いくつかの実施形態では、クラウンエーテルが、ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテル、ジアザ - 12 - クラウン - 4 エーテル、ジベンゾ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジアザ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 エーテル、またはジアザ - 18 - クラウン - 6 エーテルを含む。いくつかの実施形態では、ナトリウム金属イオンを結合させるために、ジベンゾ - 15 - クラウン - 5 エーテルおよびジアザ - 15 - クラウン - 5 エーテルを使用することができる。ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 エーテルおよびジアザ - 18 - クラウン - 6 エーテルを使用する方法および組成物は、カリウム金属イオンを結合させるために使用することができる。ポリスチレン被覆ナノ粒子へのクラウンエーテルの添加106は、水を含む水溶液中で行ってもよいし、ジエチルエーテル、ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、アセトンおよびそれらの混合物などの溶媒中に行ってもよい。

【0018】

本方法100は、図1に示すように、金属イオン吸着媒体を、溶媒およびそれを生成するために使用される成分から分離するステップ108を含む。分離108は、濾過、遠心分離、磁化およびそれらの組合せによって行うことができる。分離108を行った後、分離した金属イオン吸着媒体を水を含む溶媒で洗浄して、未結合のモノマーまたはクラウンエーテルを除去することができる。その後、本方法100では、金属イオン吸着媒体が塩水溶液から1または複数の金属イオンを吸着して、金属の豊富な吸着媒体および金属の枯渇した液体を形成することができるように、金属イオン吸着媒体に塩水溶液を添加することができる(110)。例えば、本方法100は、リチウムイオン吸着媒体をリチウムの豊富な塩水溶液に曝して、リチウムの豊富な吸着媒体およびリチウムの枯渇した液体を形成するステップを含む。

【0019】

いくつかの実施形態によれば、磁性ナノ粒子が使用される場合、本方法100は、磁石を使用して、金属イオンの枯渇した溶液を磁性金属の豊富な吸着媒体から分離するステップ112を含む。これにより、塩水溶液中に残る他の金属イオンからナノ粒子を介してリチウムなどの所望の金属イオンが選択的に隔離される。磁性金属イオンの豊富な吸着媒体から金属イオンを除去するために、金属イオン吸着媒体を酸性溶液と混合して(114)、抽出した金属イオンおよび再生した金属イオン吸着媒体を形成することができる。例えば、リチウムイオン吸着媒体を酸性溶液と混合して(114)、抽出したリチウムイオンおよび再生した金属吸着媒体を形成することができる。酸性溶液は、好ましくは、炭酸、酢酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸およびそれらの組合せなどの弱酸を含む。強酸を使用することも可能であるが、それらはスチレン被覆ナノ粒子に損傷を与えて、ナノ粒子を再生する能力を制限する可能性がある。

【0020】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態によれば、本方法 100 は、再生した金属イオン吸着媒体を、抽出した金属イオンから分離するステップ 116 を含む。分離には、濾過、遠心分離、磁化およびそれらの組合せが含まれる。再生した金属イオン吸着媒体は、リチウムイオン含有液体の単一バッチからリチウムを回収してそのバッチからより多くのリチウムを除去するための反復プロセスにおいて、何度も再生されるようにしてもよく (120)、あるいはリチウムイオン含有液体の複数のバッチからリチウムを除去するために使用されるようにしてもよい。いくつかの実施形態では、リチウムイオン吸着媒体は、リチウムイオン含有液体の単一のバッチからリチウムを吸着するためにある場所で使用され、その後、別の場所に搬送されて、形成したリチウムの豊富な吸着媒体からリチウムを単離されるようにしてもよい。さらに、本方法 100 のすべてのステップは、1つの場所で実行されるようにしてもよい。

10

【0021】

図 1 に示すように、本方法 100 は、抽出した金属イオンを沈殿させて、沈殿した金属塩を形成するステップ 118 を含む。例えば、本方法 100 は、抽出したリチウムイオンを沈殿させて、沈殿したリチウム塩を形成するステップ 118 を含み、沈殿したリチウム塩が、炭酸リチウム、ケイ酸リチウム、シュウ酸リチウムおよびそれらの組合せを含む。金属塩を沈殿させるために、炭酸塩、ケイ酸塩またはシュウ酸塩源を使用することができる。金属塩を沈殿させた後 (118)、濾過または遠心分離プロセスを経て、金属塩を水性溶媒から分離することができる (122)。分離した水性溶媒を廃棄し (124)、分離した金属塩を乾燥させるようにしてもよい (126)。例えば、リチウム塩は、熱、真空下およびそれらの組合せを介して、乾燥させることができる (126)。リチウム塩は、空気または酸素の非存在下または限られた供給下で、熱処理プロセスを含むか焼を介して乾燥させることができる。いくつかの実施形態では、塩の分解または汚染が起こり得る場合、か焼が有利であり得る。

20

【0022】

いくつかの実施形態によれば、本方法は、金属イオン含有液体から金属イオンを回収するための金属吸着媒体を作るために使用され得る。例えば、本開示は、リチウムイオン含有液体からリチウムイオンを回収するためのリチウムイオン吸着媒体に関する。リチウムイオン吸着媒体は、イオンを含むナノ粒子と、ポリスチレンで被覆されたナノ粒子と、ポリスチレンに付着したクラウンエーテルとを含む。鉄には、磁性鉄、非磁性鉄、酸化鉄 (II)、酸化鉄 (III)、二酸化鉄、およびそれらの組合せが含まれる。クラウンエーテルには、ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテル、ジアザ - 12 - クラウン - 4 エーテル、ジベンゾ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジアザ - 15 - クラウン - 5 エーテル、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 エーテル、ジアザ - 18 - クラウン - 6 エーテルが含まれる。金属吸着媒体は、所望の金属イオンを選択的に結合することができる。

30

選択性は、次のように定義することができる：

$$\text{選択性} = \left(\left(\text{目的の金属イオンのモル数} \# \right) / \left(\text{不要な金属イオンのモル数} \# \right) \right) \times 100 \%$$

【0023】

無機ナノ材料は、特有の物理的特性を持っている。本願では、液体からのリチウムの回収を達成するためのナノ粒子の組合せ、被覆手順およびクラウンエーテルの使用について説明する。ナトリウムおよびカリウムのアルカリ金属を含む陽イオンの流れからリチウムイオンを分離することは困難である。選択的官能環基ジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルは、リチウムに対して高い選択性を有している。磁性ナノ粒子は、磁性ナノ粒子の表面上でスチレンを重合させることにより、ポリスチレンで覆われるか、または被覆される。磁性ナノ粒子のポリスチレンによる被覆は、クラウンエーテルのベンゼン環を介したジベンゾ - 12 - クラウン - 4 - エーテルの付着を提供し、それにより環状エーテルがリチウム陽イオンを吸着するために利用することができる。

40

【0024】

鉄ナノ粒子は、鉄ナノ粒子の表面上でスチレンモノマーを重合させ、続いてジベンゾ -

50

12 - クラウン - 4 - エーテル環のベンゼン環の吸着を介してクラウンエーテルを付着させることによって覆われる。

【0025】

ナノ粒子は、フリーラジカル開始剤とスチレンモノマーを含む溶液に添加される。ナノ粒子は、ナノ粒子の磁気特性の使用または遠心分離または濾過などの他の粒子分離技術を使用して、分離されるようにしてもよい。その後、スチレンモノマーが重合されてナノ粒子が被覆される。次いで、凝固点が16 を超え、沸点が70 を下回る液体として、クラウンエーテルが加えられる。この材料は、クラウンエーテルがスチレンポリマーコーティング上に吸着するように攪拌される。

【0026】

クラウンエーテルに富む磁性ナノ粒子は、リチウムイオンを含む液体に添加される。これはスラリーまたは固体の何れかであってもよい。クラウンエーテル被覆粒子は、塩水や液体からリチウムを優先的に吸着する。その後、ナノ粒子は、その磁気特性を利用して、または濾過や遠心分離などの工業技術を用いて、液体の流れから除去することができる。

【0027】

その後、リチウムを含むナノ粒子が抽出されて、リチウムが溶液中に入れられる。抽出剤は、炭酸、酢酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸およびそれらの組合せなどの弱酸で処理されたいくつかの酸または水のうちの1つとすることができる。その後、溶解したりチウムは、炭酸塩、ケイ酸塩またはシュウ酸塩、イオンを使用して沈殿される。

【0028】

本開示の恩恵を有する当業者によって理解されるであろうように、ナノ粒子を用いて溶液からリチウムを回収するための他の同等または代替の組成物および方法、並びに、システムは、本明細書に含まれる記述から逸脱することなく想定することができる。このため、図示および記載のように本開示を実行する方法は、例示的なものとして解釈されるべきである。

【0029】

当業者であれば、本開示の範囲から逸脱することなく、方法のステップまたは構成要素の形状、サイズ、数および/または配置に様々な変更を加えることができる。例えば、クラウンエーテルの数を変えることができる。いくつかの実施形態では、クラウンエーテルが交換可能であってもよい。交換可能性によって、様々な種類の塩の分離が可能になる。開示の方法および方法ステップの各々は、開示の他の方法または方法ステップと関連して、いくつかの実施形態に基づく任意の順序で、実行され得るものである。動詞「may」が使用される場合、それは任意選択的な状態および/または許容条件を伝えることを意図しているが、特に明記しない限り、その使用は、実施可能性の欠如を示唆することを意図するものではない。「有する」または「含む」のようなオープンタームが使用される場合、本開示の恩恵を有する当業者は、開示された特徴またはステップが、任意選択的に、追加の特徴またはステップと組み合わせることができることを理解するであろう。そのような選択は行使されないこともあり、実際に、いくつかの実施形態では、開示されたシステム、組成物、装置および/または方法が、本明細書に開示されたものを超える他の特徴またはステップを除外することもできる。記載されていない要素、組成物、デバイス、システム、方法および方法ステップは、所望によりまたは必要に応じて、含まれるようにしても、除外されるようにしてもよい。当業者であれば、本開示の組成物を調製および使用方法および本開示の方法において、様々な変更を行うことが可能である。

【0030】

また、範囲が与えられている場合、開示された端点は、必要に応じて、または特定の実施形態によって要求されるように、正確な値および/または近似値として扱われ得る。端点が近似値である場合、フレキシビリティの程度は、範囲の大きさのオーダーに比例して変化することがある。さらに、いくつかの実施形態では、範囲の端点をうまく組み合わせることが望ましい場合がある。

【0031】

10

20

30

40

50

ナノ粒子を有する溶液からリチウムを回収するための方法または組成物の全部または一部は、使い捨て、修理可能、交換可能かつ/または置換可能であるように構成および配置され得る。それらの均等物および代替物は、明らかな変更および修正とともに、本開示の範囲内に含まれることを意図している。したがって、上述した開示は、添付の特許請求の範囲によって示されるように本開示の範囲を限定するものではなく、例示的なものであることが意図されている。

【 0 0 3 2 】

発明の名称、要約、背景技術および見出しは、規則に準拠して、かつ/または読者の便宜のために提供されている。それらは、先行技術の範囲および内容を認めるものではなく、また、開示の実施形態すべてに適用される制限も含まれていない。

10

20

30

40

50

【 図 面 】

【 図 1 】

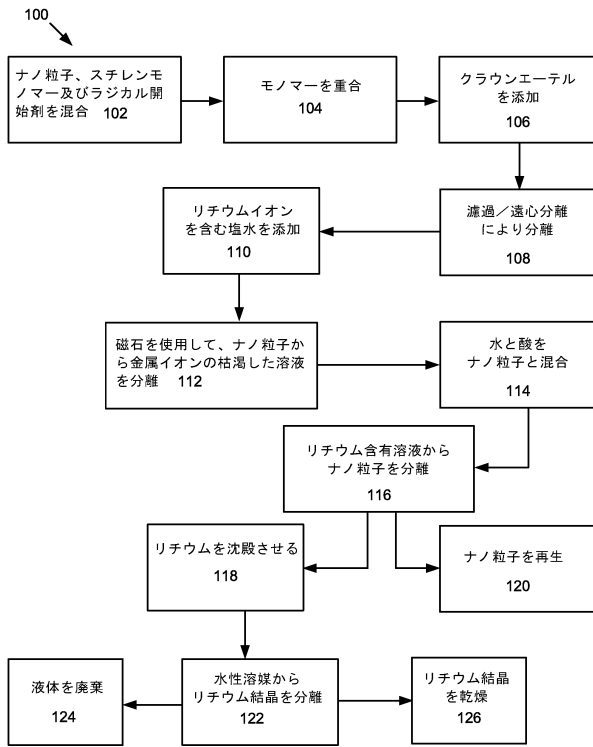


FIG. 1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J	20/22	(2006.01)	B 0 1 J	20/22	C
B 0 1 J	20/32	(2006.01)	B 0 1 J	20/32	Z
B 0 1 J	20/34	(2006.01)	B 0 1 J	20/34	G

アメリカ合衆国 テキサス州 7 5 2 3 4 , ファーマーズブランチ , ディプロマットドライブ 1 3
9 9 5 , スイート 3 0 0

審査官 中西 哲也

(56)参考文献

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 2 1 5 1 1 (U S , A 1)

特開 2 0 1 7 - 1 3 1 8 6 3 (J P , A)

特開昭 5 6 - 0 4 7 4 0 6 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 1 3 3 6 1 9 (U S , A 1)

特表 2 0 1 2 - 5 0 7 1 5 3 (J P , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 4 - 0 1 1 8 2 6 1 (K R , A)

R . D . Ambashta 他 , Physical and chemical properties of nanoscale magnetite - based solvent extractant , Journal of Magnetism and Magnetic Materials , ELSEVIER , 2005年 , 293巻 , 8 - 14

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0

C 0 2 F 1 / 2 8

B 0 3 C 1 / 0 0 - 1 / 3 2

B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 2 8

B 0 1 J 2 0 / 3 0 - 2 0 / 3 4