

(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
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号

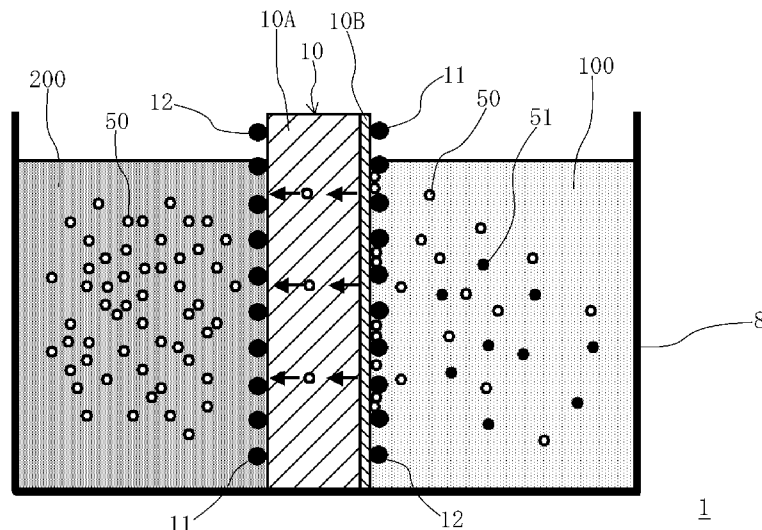
WO 2017/131051 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 61/46 (2006.01) C01D 15/08 (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01) C02F 1/469 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) C25B 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002612
- (22) 国際出願日: 2017年1月26日(26.01.2017)
- (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 2016-015423 2016年1月29日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構(NATIONAL INSTITUTES FOR QUANTUM AND RADIOLOGICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 星野 毅(HOSHINO, Tsuyoshi); 〒0393212 青森県上北郡六ヶ所村大字尾駸字表館2番地166 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 六ヶ所核融合研究所内 Aomori (JP).
- (74) 代理人: 堀 城之, 外(HORI, Shiroyuki et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3-3-1 尚友会館1階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-SELECTIVE PERMEABLE MEMBRANE, LITHIUM RECOVERY DEVICE, LITHIUM RECOVERY METHOD AND HYDROGEN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: リチウム選択透過膜、リチウム回収装置、リチウム回収方法、水素製造方法



(57) Abstract: In order for Li ions in a stock solution to be recovered at a high recovery speed in a recovery liquid, this selectively permeable membrane (10) is configured from a selectively permeable membrane main body (10A) configured from: a lithium super-ionic conductor (an ion conductor) having an especially high ionic conductivity; and a Li adsorption layer (10B) which is formed as a thin layer on the selectively permeable membrane main body (10A) facing the stock solution (100) (on first electrodes (11)). A lithium lanthanum titanate specifically can be used as the material configuring the selectively permeable membrane main body (10A). By chemically treating said selectively permeable membrane main body (10A), the Li adsorption layer (10B) is formed as a thin layer on the surface of the selectively permeable membrane main body (10A).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/131051 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

原液中の Li^+ イオンを高い回収速度で回収液中に回収する。選択透過膜 (10) は、特に高いイオン伝導率をもつ超リチウムイオン伝導体 (イオン伝導体) で構成された選択透過膜本体 (10A) と、その原液 (100) 側 (第 1 電極 (11)) に薄層として形成された Li^+ 吸着層 (10B) で構成される。選択透過膜本体 (10A) を構成する材料としては、具体的にはチタン酸リチウムランタンを用いることができる。 Li^+ 吸着層 (10B) は、この選択透過膜本体 (10A) に対して化学処理を行うことによって選択透過膜本体 (10A) の表面に薄層として形成される。

明 細 書

発明の名称：

リチウム選択透過膜、リチウム回収装置、リチウム回収方法、水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオンを選択的に透過させるリチウム選択透過膜、これを用いて液体中におけるリチウムを回収するリチウム回収装置、リチウム回収方法、水素製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池の材料や、核融合炉の燃料の製造において使用されるため、産業上におけるリチウム（Li）の重要性が高まっている。例えば、大型のリチウムイオン電池は、電気自動車の電源や、スマートグリッド・スマートハウスにおける蓄電用として使用される。こうした用途においては、大型のリチウムイオン電池の原料となるLiを安価に製造するための技術が必要である。一方、核融合炉においては、核融合の燃料となる三重水素は、Liを用いて生産されるため、ここでも、大量のLiが必要とされる。

[0003] Liは、鉱石から採取することも可能であるが、海水中に含まれていることが知られており、地球上の全海水中に含まれるLiの総量は膨大である。このため、海水からLiを採取することができれば、大量のLiを安価に得ることができる。

[0004] このため、Liが含まれる水溶液からLiを回収する技術が提案されている。特許文献1、2には、海水中において吸着体にLi（イオン）を選択的に吸着させ、その後に吸着体からLiを脱離させることによって、選択的にLiを回収する技術が記載されている。吸着体としては、特許文献1に記載の技術においてはマンガン酸化物が、特許文献2に記載の技術においてはビニルモノマー材料が使用されている。

[0005] また、特許文献3には、 Li イオンに対して特に高いイオン伝導率をもつ超リチウムイオン伝導体（例えば $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ）を Li イオンを選択的に透過させる選択透過膜として用い、この選択透過膜の両表面に電極を設けた構造で原液（ Li を回収する対象である液）と回収液（回収した Li を収容する液）との間を仕切ることによって、原液中の Li を回収液中に移動させる Li （イオン）回収装置が記載されている。この構造においては、両電極間に電圧を印加することによって、高い選択性で Li イオンを特に効率的に回収することができる。実際に上記のような Li 回収装置を特定の場所（例えば南米の塩湖等）で大規模で設置して使用することによって、大量の Li を得ることが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2012-504190号公報

特許文献2：特開2009-161794号公報

特許文献3：WO2015/020121号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のような Li 回収装置を用いて Li を得る場合に、これに要するコスト（ Li の生産コスト）は低いことが好ましい。特に、上記のように Li 回収装置を大規模に設置して使用する場合には、その設置や運用に必要な費用が高くなり、この費用の増大分を相殺した上で生産コストを十分に低下するためには、原液から回収液に Li を回収する速度（回収速度）が十分に高いことが必要である。

[0008] この点において、特許文献3に記載の技術における回収速度は、引用文献1、2に記載の技術と比べると高かったものの、要求される Li の生産コストのためにはまだ不十分であり、更なる回収速度の向上が求められた。

[0009] このため、原液中の Li イオンを高い回収速度で回収液中に回収すること

が望まれた。

[0010] 本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、上記問題点を解決する発明を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明のリチウム選択透過膜は、一方の主面側から他方の主面側に向かってリチウム (Li) イオンを選択的に透過させるリチウム選択透過膜であって、リチウムのイオン伝導体を主体として構成された選択透過膜本体と、前記選択透過膜本体における前記一方の主面側の表面において形成され、前記リチウムイオンを選択的に吸着させるリチウム吸着層と、を具備することを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記イオン伝導体は、 $(\text{Li}_x, \text{La}_y) \text{TiO}_z$ (ここで、 $x = 3a - 2b$ 、 $y = 2/3 - a$ 、 $z = 3 - b$ 、 $0 < a \leq 1/6$ 、 $0 \leq b \leq 0.06$ 、 $x > 0$) であることを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記選択透過膜本体は、前記イオン伝導体を主体とする焼結体であることを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記選択透過膜本体は、前記イオン伝導体で構成された粒子が陽イオン透過膜を介して結合されて構成されたことを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記陽イオン透過膜はナフィオン (登録商標)、セレミオン (登録商標)、又は高分子化された TFSI アニオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) を有するイオン液体で構成されたことを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記リチウム吸着層は、前記選択透過膜本体の前記一方の主面側の表面に対する酸処理によって形成されたことを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記リチウム吸着層は、前記選択透過膜本体とは異なる物質で構成され粒子状とされたリチウム吸着物質粒子

を具備することを特徴とする。

本発明のリチウム選択透過膜において、前記リチウム吸着物質粒子は、マンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 粒子に対して酸処理を行うことによって形成されたことを特徴とする。

本発明のリチウム回収装置は、水溶液でありリチウムを含む原液から水溶液である回収液にリチウムイオンを移動させてリチウムを前記回収液中に回収するリチウム回収装置であって、前記原液を前記一方の主面側、前記回収液を前記他方の側として前記原液と前記回収液とを仕切るように設置された前記選択透過膜と、前記リチウム選択透過膜の前記一方の主面側に固定されたメッシュ状の第1電極と、前記リチウム選択透過膜の他方の主面側に固定されたメッシュ状の第2電極と、を具備することを特徴とする。

本発明のリチウム回収方法は、リチウムを含有する非アルカリ性の水溶液である原材料液からリチウムを含有するアルカリ性の水溶液である処理液を生成するPH変換工程と、前記PH変換工程後の前記処理液を前記原液として、前記リチウム回収装置を用いて前記回収液中にリチウムを回収する回収工程と、を具備することを特徴とする。

本発明のリチウム回収方法は、前記PH変換工程において、陽イオン交換膜を境界として正電位側に前記原材料液、負電位側に水溶液を配して電気透析処理を行った後の前記負電位側の水溶液を前記処理液とすることを特徴とする。

本発明のリチウム回収方法は、前記リチウム回収装置を用いて前記原液から前記回収液中にリチウムを回収する回収工程を具備することを特徴とする。

本発明のリチウム回収方法は、前記第1電極を正側、前記第2電極を負側として前記第1電極と前記第2電極の間に電圧を印加することを特徴とする。

本発明のリチウム回収方法は、前記回収工程の開始前における前記回収液を純水とし、前記回収工程後の前記回収液に対して炭酸ガスを通過させるこ

とによって炭酸リチウムを生成する炭酸リチウム生成工程を具備することを特徴とする。

本発明の水素製造方法は、前記リチウム回収装置において、前記回収液を純水とし、前記第 1 電極を正側、前記第 2 電極を負側として前記第 1 電極と前記第 2 電極の間に電圧を印加することによって前記回収液から水素を発生させることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明は以上のように構成されているので、原液中の Li イオンを高い回収速度で回収液中に回収することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施の形態に係るリチウム（イオン）回収装置の構成を示す図である。

[図2] LiLiTiO と、 LiLiTiO の表面に対する酸処理によって形成された層（ HLiTiO ）の X 線回折結果である。

[図3]本発明の実施の形態となる Li 回収装置を電池モードで用いた場合、及び同様の構成において Li 吸着層を用いない場合の電流の時間変化を測定した結果である。

[図4]本発明の実施の形態となる Li 回収装置を電気透析モードで用いた場合、及び同様の構成において Li 吸着層を用いない場合の電流の時間変化を測定した結果である。

[図5]本発明の実施の形態となる Li 回収装置を電気透析モードで用いた場合における回収液中の Li 、 K 、 Na の存在量の時間変化を測定した結果である。

[図6]本発明の実施の形態となる Li 回収装置を電気透析モードで用いた場合における原液中の Li 、 K 、 Na の存在量の時間変化を測定した結果である。

[図7]本発明の実施の形態となる Li （イオン）回収方法において用いられる電気透析装置の構成を示す図である。

[図8A]本発明の実施の形態となる選択透過膜の変形例の構造を示す断面図である。

[図8B]本発明の実施の形態となる選択透過膜の変形例の構造を示す断面図である。

[図9]本発明の実施の形態となるLi⁺（イオン）回収方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態に係るリチウム選択透過膜、及びこれが用いられるLi⁺回収装置、Li⁺回収方法について説明する。この選択透過膜（リチウム選択透過膜）は、特許文献3に記載された選択透過膜に用いられたような超リチウムイオン伝導体を主体とする。

[0015] 特許文献3に記載のLi⁺（イオン）回収装置において、上記の超リチウムイオン伝導体を選択透過膜として用いた場合には、電極間に流れるLi⁺イオンのイオン電流を大きくすることによって、リチウムの回収効率を高めることができる。ここで、水溶液中に含まれるLi⁺イオンは、周りに水分子を配位したLi⁺水和イオンとして存在する。このため、イオン電流を更に高めるためには、選択透過膜の表面（選択透過膜と原液との間の界面）にて水分子を除去しやすい状況を実現することが有効である。

[0016] このため、本発明の実施の形態となる選択透過膜の表面には、原液中のLi⁺イオン（水和物を除く）を吸着するLi⁺吸着層が形成されている。Li⁺吸着層としては、後述するように、（1）選択透過膜を構成する材料の表面を改質することによって形成されるもの、（2）選択透過膜とは異なる材料からなり選択透過膜の表面に薄膜状態で形成されるもの、の2種類がある。

[0017] 図1は、Li⁺（イオン）回収装置1の原理を説明する構成図である。この構成における選択透過膜10以外の構成は、特許文献3に記載されたものと同様である。この金属イオン回収装置1においては、Li⁺を選択的に透過させる選択透過膜（リチウム選択透過膜）10が用いられ、平板状の選択透過膜10の両主面には、メッシュ状の第1電極11、第2電極12がそれぞれ

形成される。この構造が処理槽 8 中において設けられ、 Li^+ イオン (Li^+) 50 を含む水溶液である原液 100 と、 Li が回収される先となる水溶液である回収液 200 とは、処理槽 8 内でこの選択透過膜 10 によって仕切られている。原液 100 には、 Li^+ イオン 50 以外の 1 価正イオン（ここでは Na^+ イオン (Na^+) 51 とする）も Li^+ イオン 50 と同時に含まれる。

[0018] なお、第 1 電極 11、第 2 電極 12 の構造、材質については、特許文献 3 に記載されたものと同様である。また、図 1 の構造において、特許文献 3 に記載されるように、メッシュ状の第 1 電極 11、第 2 電極 12 と、選択透過膜 10 との間に、カーボンフェルトシート等で構成された集電体を介在させてもよい。接合層を用いて選択透過膜 10 を大面積化できることも同様である。

[0019] この際、第 1 電極 11、第 2 電極 12 に外部から電圧を印加せず、逆にこれらから電力を取り出す電池としてこの Li 回収装置 1 を用いることができる（電池モード）。この場合には、 Li^+ イオン 50 を原液 100 から回収液 200 に移動させる（ Li^+ イオン 50 をイオン電流として流す）ことができると同時に、第 1 電極 11 は負側、第 2 電極 12 は正側となるような電圧が発生する。一方、外部から第 1 電極 11、第 2 電極 12 に電圧を印加することによって、前記の場合よりも Li^+ イオン 50 のイオン電流を大きくすることができる（電気透析モード）。この場合には電力を要するものの、特に Li (Li^+ イオン 50) の回収液 200 への回収効率を高めることができる。

[0020] 選択透過膜 10 は、特に高いイオン伝導率をもつ超リチウムイオン伝導体（イオン伝導体）で構成された選択透過膜本体 10A と、その原液 100 側（第 1 電極 11 側）に薄層として形成された Li 吸着層 10B で構成される。選択透過膜本体 10A を構成する材料としては、具体的にはチタン酸リチウムランタン： $(\text{Li}_x, \text{La}_y) \text{TiO}_z$ （ここで、 $x = 3a - 2b$ 、 $y = 2/3 - a$ 、 $z = 3 - b$ 、 $0 < a \leq 1/6$ 、 $0 \leq b \leq 0.06$ 、 $x > 0$ ）（以下、 LLTO ）を用いることができ、更に具体的には $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{T}$

Li_2O ($a \div 0.1$, $b \div 0$) を用いることができる。この材料は、例えば、この材料で構成された粒子を焼結助剤等と混合して高温 (1000°C 以上) で焼結した焼結体として得ることができる。この場合には、選択透過膜 10 の表面は、LLTO で構成された微細粒子が結合 (焼結) された多孔質として構成することもできるため、選択透過膜本体 10A の表面の実効的な面積を高くすることができる。

[0021] 超リチウムイオン伝導体においてはその構成元素の一つに Li を含み、結晶外の Li イオンが結晶中の Li サイト間を移動することによって、イオン伝導性が発現する。Li イオン 50 は選択透過膜本体 10 内を流れるが、Na イオン 51 は選択透過膜 10 内を流れることができない。この際、結晶内を伝導するのは Li イオン (Li^+) 50 であり、Li イオン 50 と共に原液 100 中に存在する Li の水和物イオンは Li サイトには入れないため、結晶中を伝導しない。この点については、特許文献 3 に記載の選択透過膜と同様である。

[0022] ここで、Li 吸着層 10B によって特に Li イオン 50 のみを多く選択透過膜本体 10A の表面に吸着させれば、吸着時に Li 水和イオンの水分子が除去され、Li イオンのみになるため、選択透過膜本体 10A における原液 100 側 (一方の主面側) から回収液 200 側 (他方の主面側) への Li イオン 50 の伝導効率 (選択透過膜本体 10A 中を流れるイオン電流) を大きくすることができる。

[0023] Li 吸着層 10B は、この選択透過膜本体 10A に対して化学処理を行うことによって選択透過膜本体 10A の表面に薄層として形成される。具体的には、上記の選択透過膜本体 10A (LLTO) の一方の主面に対して酸処理、例えばこの面を塩酸や硝酸に 5 日間曝すことによって、形成される。この処理によって、LLTO における構成元素のうち特に酸化されやすい Li が酸の中の水素で置換された $\text{H}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ に近い組成の物質層 (HLTO) が形成されるものと推定される。図 2 は、LLTO と、ここで形成された表面の薄層 (HLTO) の X 線回折結果を示す。この結果より、こ

れらは異なる位置にピークをもつことが確認され、その詳細の特定はできていないものの、上記の処理によってLLTOとは異なる物質層が表面に形成されたことが確認できる。

[0024] HLT OにおけるHサイトは、本来はLiが入るサイトであったためにHは特にLiイオンに置換されやすく、かつ他のイオン（Naイオン51等）には置換されにくい。このため、HLT OはLi吸着層10Bとして機能する。また、HLT Oは酸との反応によって生じるため、選択透過膜本体10Aの最表面にのみ形成される。

[0025] 実際に図1の構成において原液100として0.1MのLiOH、NaOH、KOHを混合したアルカリ性の水溶液を用い、 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ を選択透過膜本体10Aとして用い、上記のように形成されたHLT OであるLi吸着層10Bの有無による第1電極11、第2電極12間の電流を調べた。この電流はLiイオン50によるイオン電流であるため、電流の大小は回収液200へのLiの回収効率の大小を反映する。選択透過膜10の有効面積（原液100、回収液200と接する面積）は 16 cm^2 とされた。

[0026] 図3は、図1の構成を電池モードで用いた場合、すなわち第1電極11、第2電極12間に外部から電圧を印加しない場合における電流の時間変化を、Li吸着層10Bの有無に応じて示す。この結果より、Li吸着層10Bが用いられない場合には、初期状態から電流はすぐに減少し、定常値となる。一方、Li吸着層10Bが用いられる場合には、常にこれよりも大きな電流値が得られ、Li吸着層10Bが用いられない場合の8倍程度の値となる。

[0027] 一方、図4は、図3の場合と同様の構成を電気透析モードで用いた場合、すなわち第1電極11、第2電極12間に外部から5Vの電圧を印加した場合に流れる電流の時間変化をそれぞれ示す。この図においては、Li吸着層10Bが用いられない場合の電流値はLi吸着層10Bが用いられる場合の電流値と比べると無視できる程度（図の横軸とほぼ等しい）となっている。この場合には、Li吸着層10Bを用いることによって、電流値がLi吸着

層 10B を用いない場合の約 1200 倍となっている。すなわち、Li イオン 50 の回収液 200 への極めて高い輸送効率を得られる。

[0028] 図 5 は、図 4 と同様の処理を行った場合における回収液 200 中における Li、カリウム (K)、ナトリウム (Na) の量 (mg) を経過時間毎に測定した結果であり、図 6 は、同様に原液 100 中におけるこれらの元素の量を同様に測定した結果である。ここで、回収率 (図 5) は、原液 100 における初期状態における各元素の量に対する回収液 200 における各時点での各元素の量の比率であり、残存率 (図 6) は、原液 100 における初期状態における各元素の量に対する原液 100 における各元素の量の比率である。これらの結果より、特に Li が選択的に回収液 200 中に回収されていることが確認できる。図 4 においては、電流が最大値をとった後で減少しているが、これは、回収が進行したために原液 100 中の Li イオン 50 の量が減少したことによる。このため、上記の Li 回収装置 1 によって Li を Li イオン 50 の形で高効率で回収することができる。

[0029] 上記の HLT を Li 吸着層 10B とした場合には、Li イオン 50 の吸着効率には pH 依存性があり、Li を回収すべき対象となる原液 100 がアルカリ性の場合に特に大きな Li (イオン) 吸着効率を得られた。このため、原液 100 をアルカリ性とすることが好ましい。一方、自然において Li イオン 50 を多く含有する海水や塩湖かん水 (原材料液) は、一般的には中性である。このため、これらの原材料液を上記の原液 100 として用いるためには、これらをアルカリ化することが好ましい。このためには、図 7 に示されるような電気透析装置 2 を用いることが有効である。

[0030] ここで、海水や塩湖かん水は、Li (Li イオン 50) を多く含有する水溶液である原材料液 300 とされる。前記の通り、この原材料液 300 は、中性 (非アルカリ性) である。前記の Li 回収装置 1 と同様に、この原材料液 300 と、初期状態では中性の水溶液である処理液 400 (例えば純水) とが、処理層 9 中において陽イオン交換膜 21 で仕切られている。原材料液 300 中には正極 23 が、処理液 400 には負極 22 が設けられる。前記の

Li回収装置1とは異なり、正極23、負極22は陽イオン交換膜21とは接さず、正極23側が正、負極22側が負とされて電圧が印加される。陽イオン交換膜21としては、例えば1価の正イオンを選択的に透過させるセレミオン（登録商標）CSO等を用いることができる。

[0031] 図7の構成は、通常知られる電気透析装置と同様である。この電気透析装置2においては、Liイオン50やNaイオン51等の1価の正イオンは陽イオン交換膜21を透過して負極22（処理液400）側に移動し、その他の多価の正イオンは陽イオン交換膜21を透過しづらく、負イオンは陽イオン交換膜21を透過しない。このため、回収の対象となるLiイオン50（ Li^+ ）は原材料液300から処理液400中に移動する。また、負極22においては、水の電気分解によって OH^- イオンが生成される。このため、電気透析装置2を用いて、原材料液300中のLiイオン50を処理液400中に移動させることができると同時に、処理液400をアルカリ性とすることができる。ただし、この電気透析処理においては、Liイオン50と共に他の1価正イオンであるNaイオン51等（非Li 1価正イオン）も同時に処理液400中に移動する。このため、電気透析処理後の処理液400を図1における原液100として用いることによって、Liイオン50を選択して回収液200中に回収することができる。

[0032] すなわち、非アルカリ性である水溶液（海水や塩湖かん水）を原料として用いる場合には、図7の電気透析装置2を用いてLiイオン50を含むアルカリ性の水溶液（処理液400）を生成し、これを原液100としてLi回収装置1で用いることによって、回収液200中に高効率でLi（Liイオン50）を得ることができる。

[0033] 次に、高濃度にLiイオン50を含む回収液200からLiを抽出する方法について説明する。特許文献3に記載の通り、Liの用途（Liイオン電池等）を考慮すると、Liは炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）の粉末として抽出することが好ましい。このため、特許文献3においては、回収液200に塩酸（ HCl ）を添加して回収を行い、その後に炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）

）水溶液を添加することによって Li を Li_2CO_3 として抽出することが記載されている。しかしながら、炭酸ナトリウムは高価であるために、安価に Li_2CO_3 を得るという観点からは、これを用いることは好ましくない。

[0034] 上記の Li 回収装置1を用いた場合には、図5、6に示されたように、回収液200中における Li イオン50の濃度を特に高めることができる。このため、初期状態における回収液200を純水とし、 Li 回収後の回収液200に炭酸ガス(CO_2)を含む気体を流す(例えばバブリングする)ことによって、 CO_2 を回収液200中の Li イオン50と結合させ、炭酸リチウム(Li_2CO_3)を生成することができる。この処理によって、回収液200は白濁し、 Li_2CO_3 をその沈殿物として抽出することができる。こうした手法は、回収液200中の Li イオン50の濃度を特に高めることができる。上記の Li 回収装置1を用いる場合に特に有効である。 CO_2 は、副次的に CO_2 を生成する各種設備(火力発電所等)から安価又は無償で得ることができるため、 Li_2CO_3 を特に安価に得ることができる。また、回収液200として塩酸等を添加しない純水を用いることができるため、安価かつ安全に炭酸リチウムを得ることができる。

[0035] 次に、上記の選択透過膜10の変形例について説明する。選択透過膜10として、上記と同様に LLTO を主体とするものの、他の形態のものを用いることができる。まず、前記の例では選択透過膜本体10Aとして、前記の例では LLTO の焼結体、すなわち、 LLTO 粒子が高温で焼結されたものが用いられた。これに対して、図8Aに示されるように、有機物である陽イオン交換膜70を用いて LLTO 等で構成された超リチウムイオン伝導体粒子80を結合させて選択透過膜本体110Aとすることができる。ここで、超リチウムイオン伝導体粒子80としては、前記の焼結体である選択透過膜本体10Aを製造する際に用いられた粒子(粉体)と同一のものを用いることができる。陽イオン交換膜70としては、ナフィオン(登録商標)等を用いることができる。

[0036] この場合にも、 Li に対する選択透過性は超リチウムイオン伝導体粒子8

0によって確保され、かつLiイオンは超リチウムイオン伝導体粒子80間においては陽イオン交換膜70を伝導することができる。前記の選択透過膜本体10A（焼結体）を製造するに際しては、高温での焼結が必要であったのに対して、この選択透過膜本体110Aは、溶媒に溶解されて液体状となった陽イオン交換膜70（ナフィオン）等に超リチウムイオン伝導体粒子（イオン伝導体粒子）80からなる粉末を混合した後に陽イオン交換膜70を硬化させることによって得ることができるため、より低温でこの選択透過膜本体110Aを得ることができる。このため、例えばリチウムイオン伝導率は高いものの高温での焼結が困難な材料で超リチウムイオン伝導体粒子80を構成することもできる。また、この場合には、選択透過膜本体110Aにおいて高いLiイオン導電性が得られるため、これを図1の構成に用いれば、特に大きな電流（Liイオン50の回収液200への高い輸送効率）を得ることができる。

[0037] また、前記のLi吸着層10Bは選択透過膜本体10Aに対して酸処理を行うことによって形成されたのに対し、図8Bに示されるように、前記のHLLTOと同様にLi吸着能力のあるLi吸着物質粒子81を液体状となった陽イオン交換膜70を用いて表面に塗布してLi吸着層110Bとすることができる。この場合には、Li吸着物質粒子81を構成する物質として、超リチウムイオン伝導体粒子80を構成する物質とは全く異なる物質を選択することができる。この場合においては、前記の陽イオン交換膜70となる溶媒とLi吸着物質粒子81とを混合したものを選択透過膜本体110Aの表面に塗布、硬化させることによってLi吸着層110Bを得ることができる。セレミオン（登録商標）や高分子化されたTFSIアニオン（ $(CF_3SO_2)_2N^-$ ）を有するイオン液体を陽イオン交換膜70の材料として用いても、同様に選択透過膜110を形成し、かつLiイオン50を伝導させることができる。このようなイオン液体の具体例としては、特開2012-055881号公報に記載されるような、PP13-TFSI、TMPA-TFSI、P13-TFSI、P14-TFSI等や、1-Alkyl-3-meth

y l i m i d a z o l i u m をカチオンとして T F S l アニオンとを組み合わせたイオン液体が挙げられる。

[0038] この場合、L i 吸着層 1 1 0 B を構成する物質の選択の自由度が向上し、例えば前記の L i 吸着層 1 0 B (H L T O) においては原液 1 0 0 がアルカリ性の場合において特に高い吸着効率が得られたのに対し、原液 1 0 0 が中性であっても高い L i 吸着効率をもつ材料を選択して L i 吸着物質粒子 8 1 として用いることができる。具体的には、マンガン酸リチウム (L i _{1.5} M n ₂ O ₄) 粉末に対して、前記の H L T O を形成する際と同様の酸処理を施して得られた H _{1.5} M n ₂ O ₄ (L i _{1.5} M n ₂ O ₄ における L i が H に置換された物質：過マンガン酸に相当) を L i 吸着物質粒子 8 1 として用いることができる。また、L i ₄ T i ₅ O ₁₂ (チタン酸リチウム) 等も用いることができる。これらの材料は、原液 1 0 0 の種類や P H 等に応じて設定することもできる。また、図 8 A の選択透過膜本体 1 1 0 A に対して酸処理を行うことによって、前記と同様に L i 吸着層 (H L T O) を形成することもできる。

[0039] 以上のように、上記の選択透過膜 1 0 等を用いて原材料液 3 0 0 からリチウム (炭酸リチウム) を得る手順 (リチウム回収方法) は、図 9 のフローチャートに示される通りとなる。この場合には、前記の L L T O を選択透過膜本体 1 0 A とした選択透過膜 1 0 が用いられているものとする。まず、原材料液 3 0 0 の P H に応じ、原材料液 3 0 0 がアルカリ性でない場合、あるいは P H 値が所望の値よりも小さい場合には (S 1) 、図 7 に示された電気透析装置 2 を用いて電気透析処理を行い、アルカリ性かつ L i イオン 5 0 を含有する処理液 4 0 0 を得る (P H 変換工程 : S 2) 。その後、この処理液 4 0 0 を原液 1 0 0 として図 1 の L i 回収装置 1 を用いて回収液 2 0 0 中に L i イオン 5 0 のみを移動させ、回収液 2 0 0 中の L i イオン 5 0 の濃度を高める (回収工程 : S 3) 。あるいは、原材料液 3 0 0 がアルカリ性である、あるいは P H 値が所望の値以上である場合には (S 1) 、この原材料液 3 0 0 をそのまま原液 1 0 0 として図 1 の L i 回収装置 1 を用いて同様に回収工程 (S 3) を行う。回収工程 (S 3) においては、前記の通り、L i 回収装

置 1 を電池モード、電気透析モードのどちらで用いてもよい。

[0040] ただし、前記の選択透過膜 110 における Li 吸着層 110B のように、Li 吸着能力に原液 100 の PH 依存性がない場合には、PH 変換工程 (S2) は原材料液 300 の PH によらずに不要であり、原材料液 300 をそのまま原液 100 とすることができる。

[0041] その後、前記の通り、Li イオン 50 の濃度が高められた回収液 200 に炭酸ガスを通過させることによって、炭酸リチウム (Li_2CO_3) を生成して沈殿させる (炭酸リチウム生成工程: S4)。その後、ろ過等によって、沈殿した炭酸リチウムを抽出する (炭酸リチウム抽出工程: S5)。なお、炭酸リチウム生成工程 (S4)、炭酸リチウム抽出工程 (S5) は、回収した Li を炭酸リチウムの形で得るために行われる。このため、Li を最終的に得る形態に応じて、これらの工程に代わり、他の処理が行われる。この際、回収工程 (S3) において用いられる初期状態の回収液 200 としては、純水や純水以外の水溶液あるいはその PH 等を、Li を最終的に得る形態に応じて適宜設定することができる。こうした場合でも、上記のように選択透過膜本体と Li 吸着層とが組み合わされた選択透過膜が有効であることは明らかである。一方、炭酸リチウム (Li_2CO_3) ではなく、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) もリチウムイオン電池の原料として使用される。水酸化リチウムを得る場合は、回収液 200 の水分を蒸発させるだけで、容易に、水酸化リチウムの結晶を得ることができる。

[0042] また、上記の Li 回収装置 1 においては、第 1 電極 11、第 2 電極 12 間に大きな電流 (イオン電流) を流すことができる。これによって、特に回収液 200 側では水の電気分解も進行する。このため、初期状態 (回収工程の開始前) における回収液 200 を純水とすれば、高効率で水素を発生させることもできる。すなわち、上記の Li 回収装置 1 を用いて高効率の水素製造方法を実現することもできる。この場合には、特に Li 回収装置 1 を電気透析モードで用いることが好ましい。

符号の説明

- [0043] 1 Li (イオン) 回収装置
- 2 電気透析装置
- 8、9 処理槽
- 10、110 選択透過膜 (リチウム選択透過膜)
- 10A、110A 選択透過膜本体
- 10B、110B Li 吸着層
- 11 第1電極
- 12 第2電極
- 21 陽イオン交換膜
- 22 負極
- 23 正極
- 50 Li イオン
- 51 Na イオン
- 70 陽イオン交換膜
- 80 超リチウムイオン伝導体粒子
- 81 Li 吸着物質粒子
- 100 原液
- 200 回収液
- 300 原材料液
- 400 処理液

請求の範囲

- [請求項1] 一方の主面側から他方の主面側に向かってリチウム (Li) イオンを選択的に透過させるリチウム選択透過膜であって、
リチウムのイオン伝導体を主体として構成された選択透過膜本体と、
前記選択透過膜本体における前記一方の主面側の表面において形成され、前記リチウムイオンを選択的に吸着させるリチウム吸着層と、
を具備することを特徴とするリチウム選択透過膜。
- [請求項2] 前記イオン伝導体は、 $(\text{Li}_x, \text{La}_y) \text{TiO}_z$ (ここで、 $x = 3a - 2b$ 、 $y = 2/3 - a$ 、 $z = 3 - b$ 、 $0 < a \leq 1/6$ 、 $0 \leq b \leq 0.06$ 、 $x > 0$) であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項3] 前記選択透過膜本体は、前記イオン伝導体を主体とする焼結体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項4] 前記選択透過膜本体は、前記イオン伝導体で構成された粒子が陽イオン透過膜を介して結合されて構成されたことを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項5] 前記陽イオン透過膜はナフィオン (登録商標)、セレミオン (登録商標)、又は高分子化された TFSA アニオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) を有するイオン液体で構成されたことを特徴とする請求項4に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項6] 前記リチウム吸着層は、前記選択透過膜本体の前記一方の主面側の表面に対する酸処理によって形成されたことを特徴とする請求項3から請求項5までのいずれか1項に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項7] 前記リチウム吸着層は、前記選択透過膜本体とは異なる物質で構成され粒子状とされたリチウム吸着物質粒子を具備することを特徴とする請求項3から請求項5までのいずれか1項に記載のリチウム選択透過膜。

- [請求項8] 前記リチウム吸着物質粒子は、マンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 粒子に対して酸処理を行うことによって形成されたことを特徴とする請求項7に記載のリチウム選択透過膜。
- [請求項9] 水溶液でありリチウムを含む原液から水溶液である回収液にリチウムイオンを移動させてリチウムを前記回収液中に回収するリチウム回収装置であって、
- 前記原液を前記一方の主面側、前記回収液を前記他方の側として前記原液と前記回収液とを仕切るように設置された請求項6に記載のリチウム選択透過膜と、
- 前記リチウム選択透過膜の前記一方の主面側に固定されたメッシュ状の第1電極と、
- 前記リチウム選択透過膜の他方の主面側に固定されたメッシュ状の第2電極と、
- を具備することを特徴とするリチウム回収装置。
- [請求項10] 水溶液でありリチウムを含む原液から水溶液である回収液にリチウムイオンを移動させてリチウムを前記回収液中に回収するリチウム回収装置であって、
- 前記原液を前記一方の主面側、前記回収液を前記他方の側として前記原液と前記回収液とを仕切るように設置された請求項7又は8に記載のリチウム選択透過膜と、
- 前記リチウム選択透過膜の前記一方の主面側に固定されたメッシュ状の第1電極と、
- 前記リチウム選択透過膜の他方の主面側に固定されたメッシュ状の第2電極と、
- を具備することを特徴とするリチウム回収装置。
- [請求項11] リチウムを含有する非アルカリ性の水溶液である原材料液からリチウムを含有するアルカリ性の水溶液である処理液を生成するPH変換工程と、

前記 P H 変換工程後の前記処理液を前記原液として、請求項 9 に記載のリチウム回収装置を用いて前記回収液中にリチウムを回収する回収工程と、

を具備することを特徴とするリチウム回収方法。

[請求項12] 前記 P H 変換工程において、陽イオン交換膜を境界として正電位側に前記原材料液、負電位側に水溶液を配して電気透析処理を行った後の前記負電位側の水溶液を前記処理液とすることを特徴とする請求項 11 に記載のリチウム回収方法。

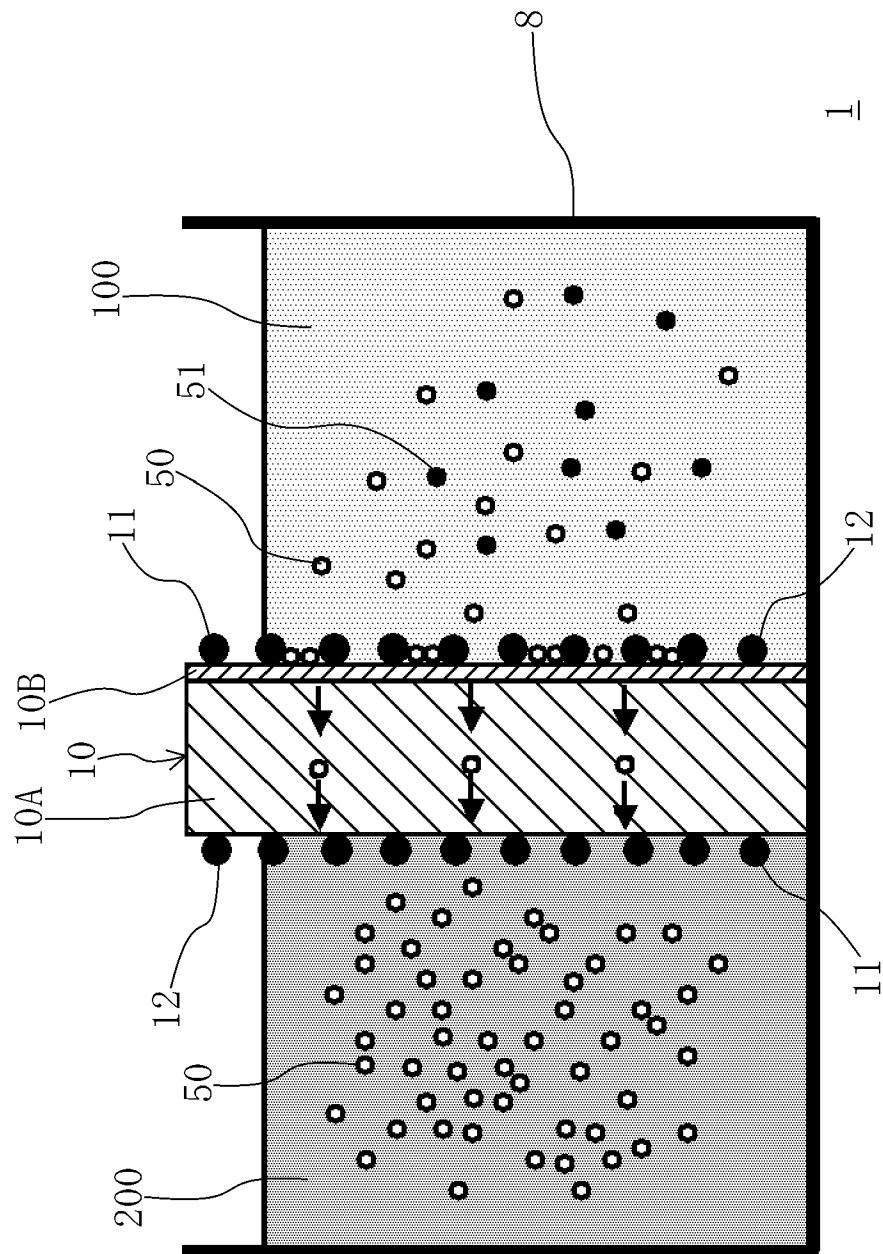
[請求項13] 請求項 10 に記載のリチウム回収装置を用いて前記原液から前記回収液中にリチウムを回収する回収工程を具備することを特徴とするリチウム回収方法。

[請求項14] 前記第 1 電極を正側、前記第 2 電極を負側として前記第 1 電極と前記第 2 電極の間に電圧を印加することを特徴とする請求項 11 から請求項 13 までのいずれか 1 項に記載のリチウム回収方法。

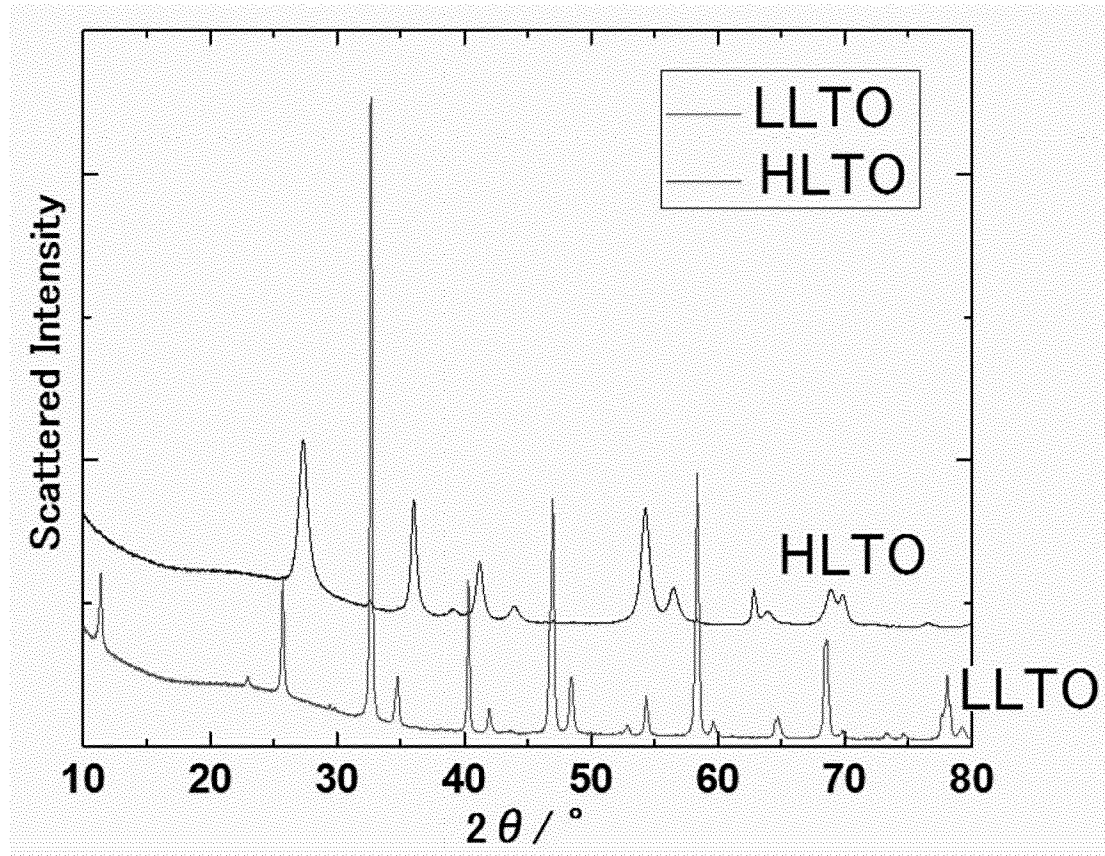
[請求項15] 前記回収工程の開始前における前記回収液を純水とし、前記回収工程後の前記回収液に対して炭酸ガスを通過させることによって炭酸リチウムを生成する炭酸リチウム生成工程を具備することを特徴とする請求項 11 から請求項 14 までのいずれか 1 項に記載のリチウム回収方法。

[請求項16] 請求項 9 又は 10 に記載のリチウム回収装置において、前記回収液を純水とし、前記第 1 電極を正側、前記第 2 電極を負側として前記第 1 電極と前記第 2 電極の間に電圧を印加することによって前記回収液から水素を発生させることを特徴とする水素製造方法。

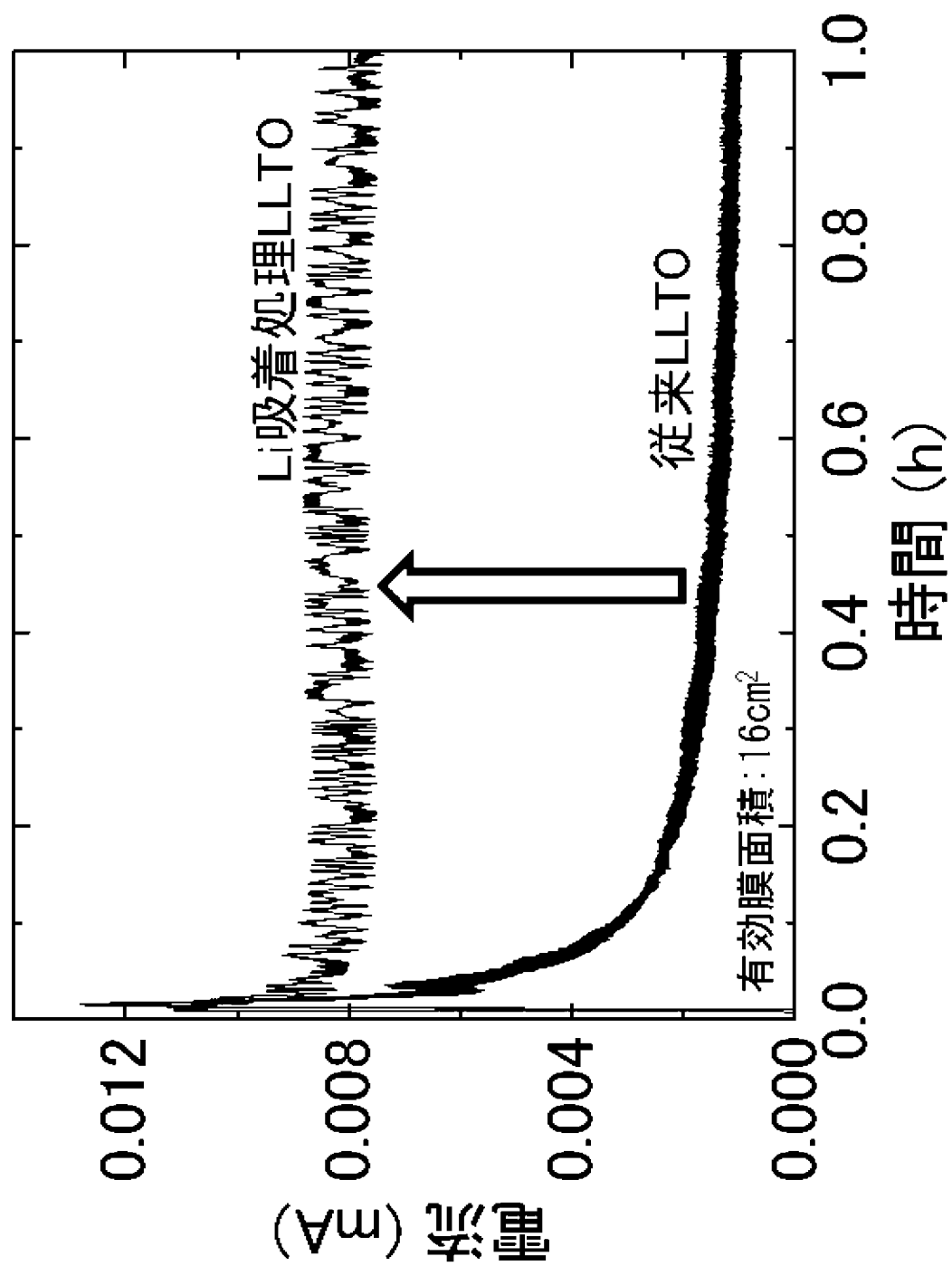
[図1]



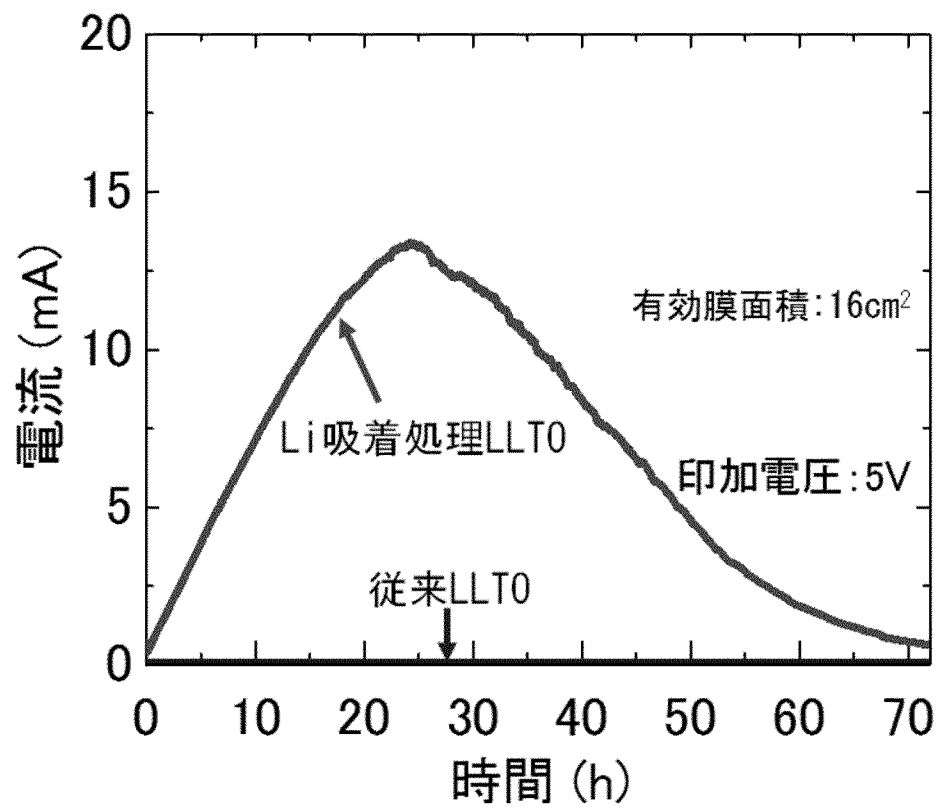
[図2]



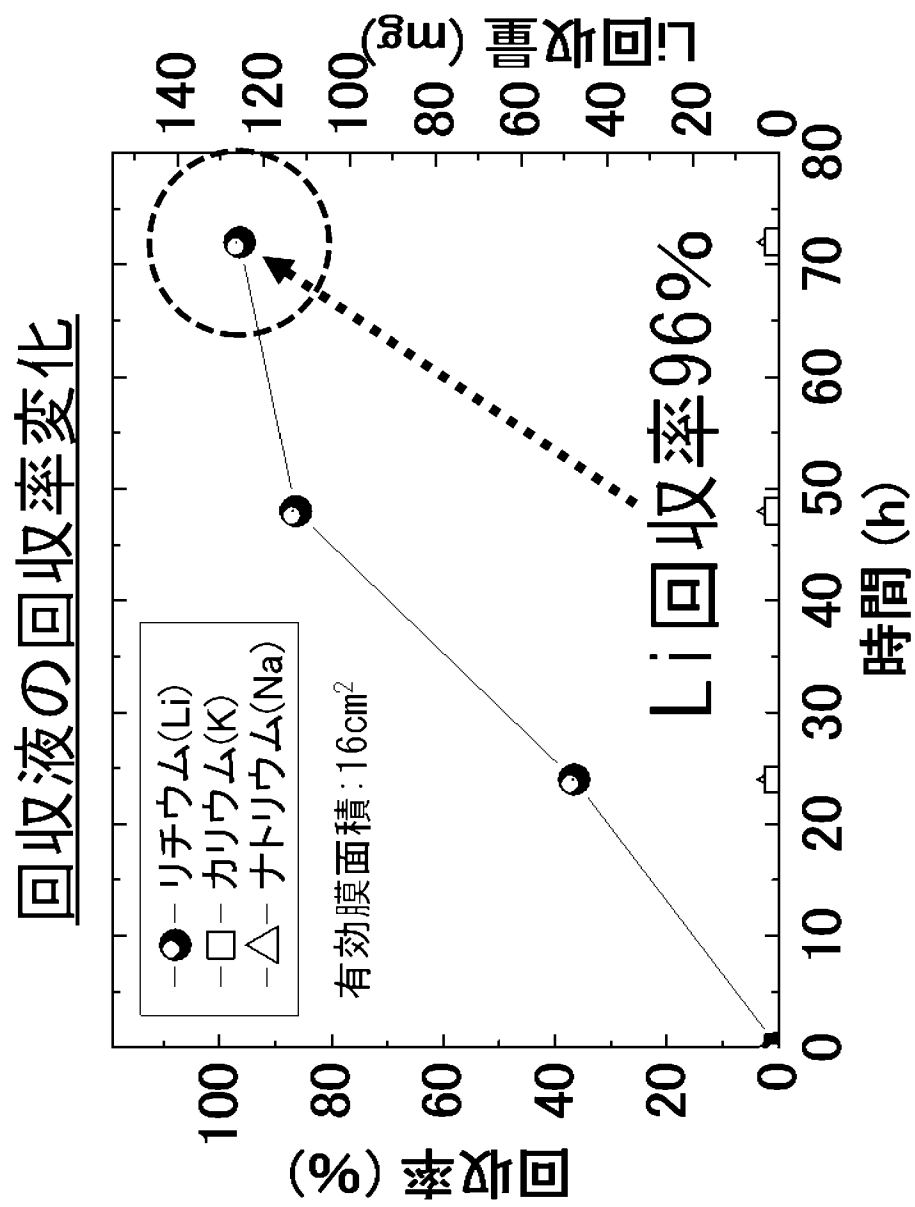
[図3]



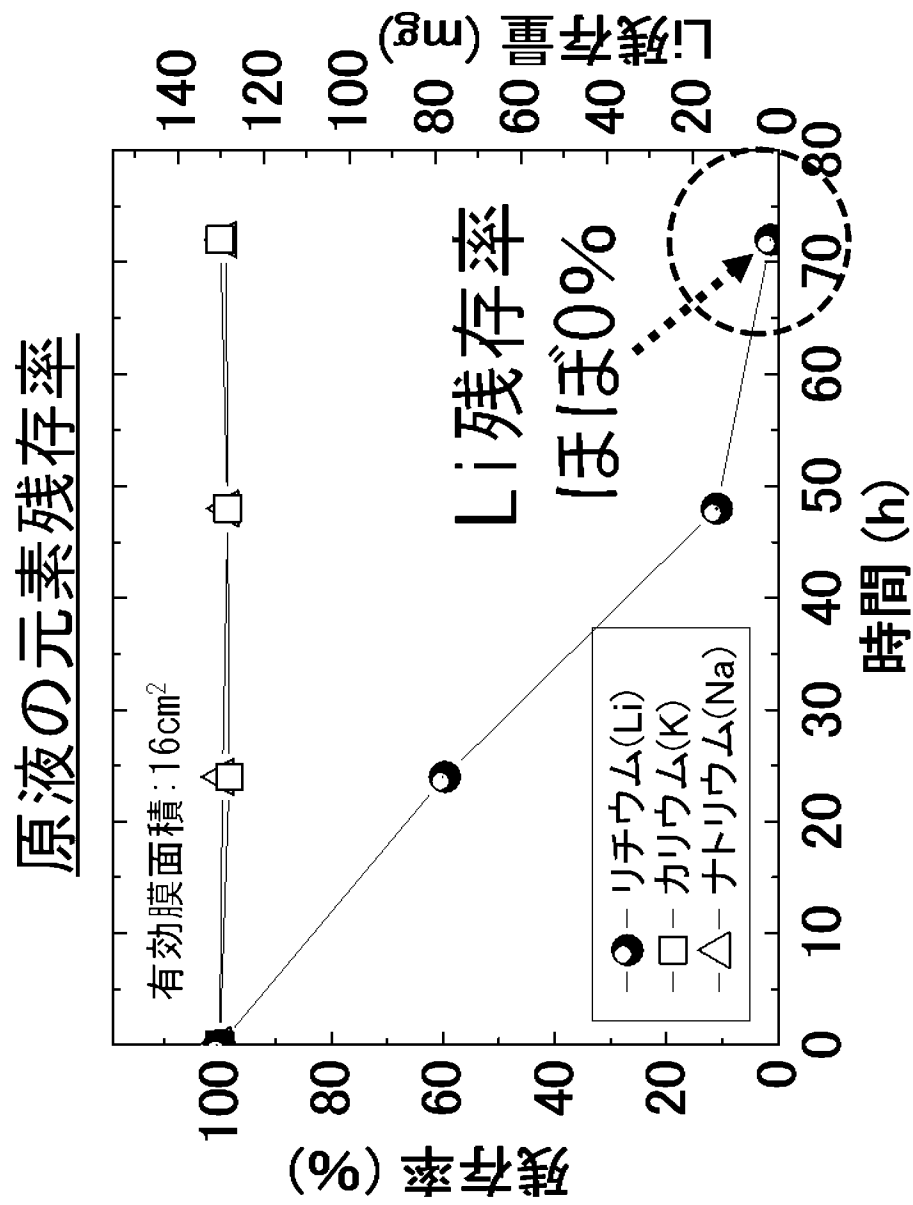
[図4]



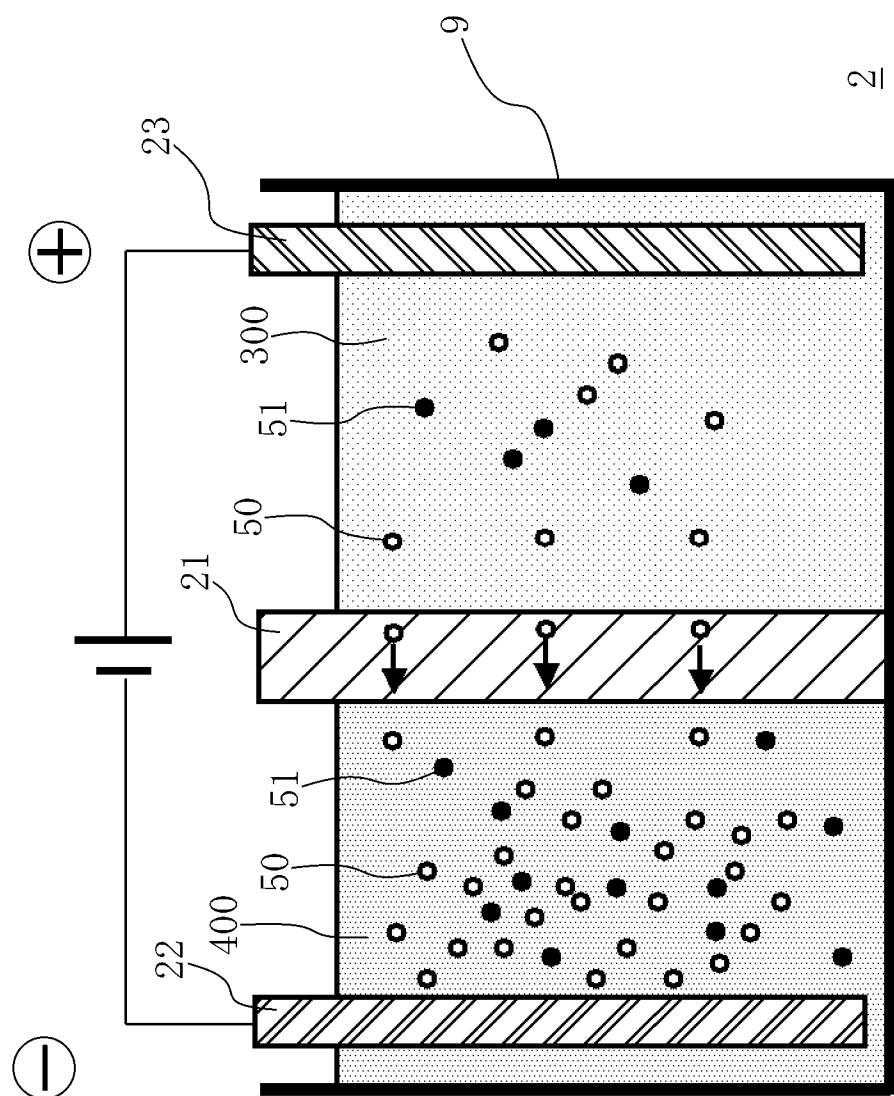
[図5]



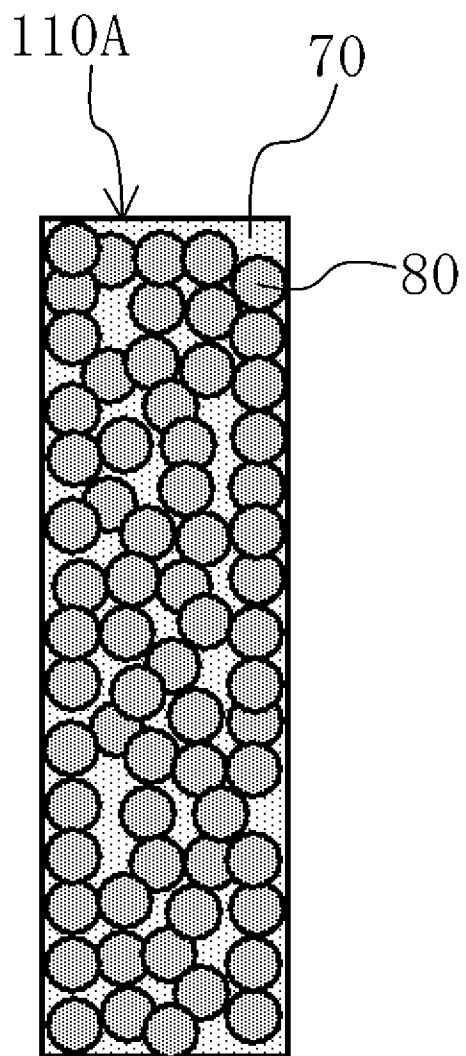
[図6]



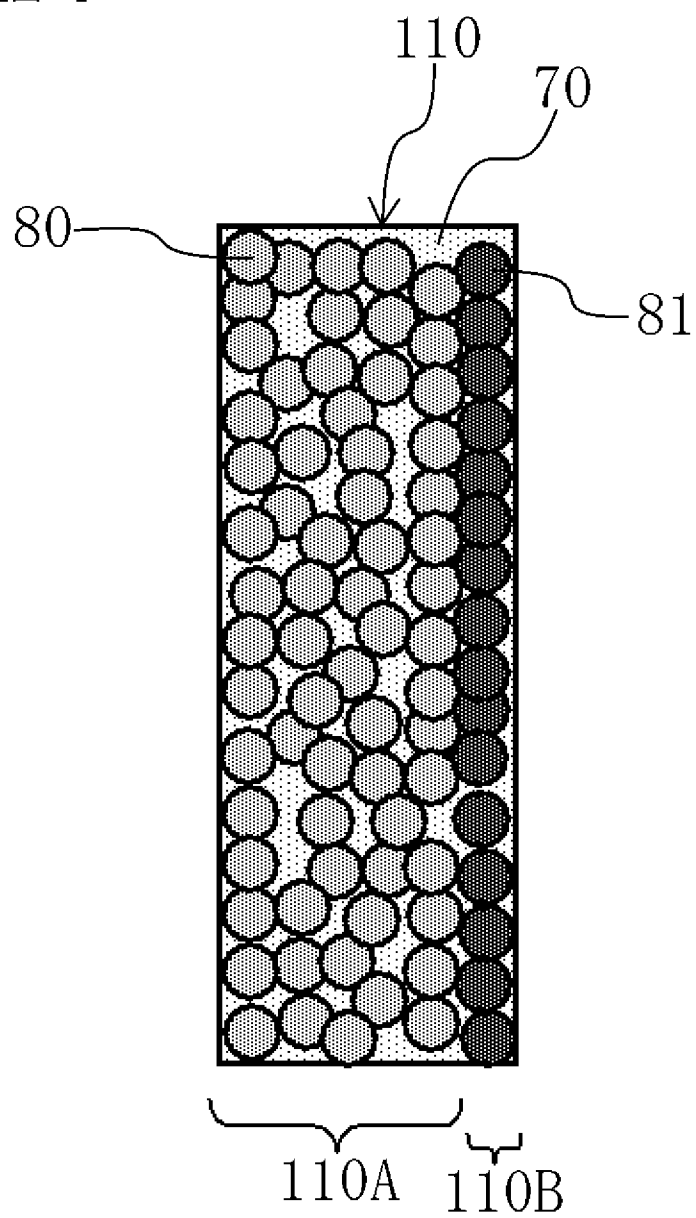
[図7]



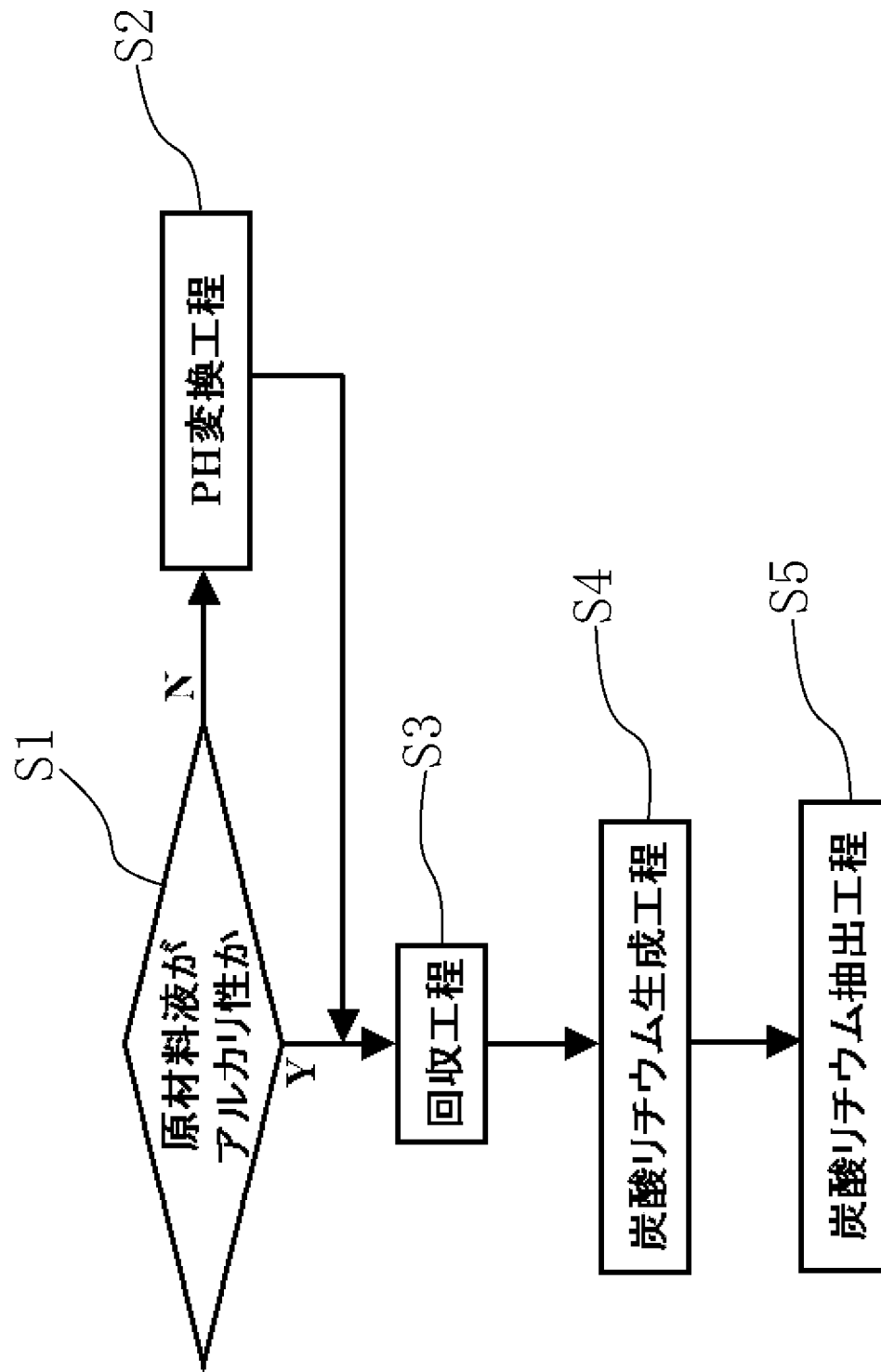
[図8A]



[図8B]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D61/46(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/06(2006.01)i, C01D15/08(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i, C22B26/12(2006.01)i, C25B7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D61/46, B01D61/44, B01D71/02, B01D71/06, C01D15/08, C02F1/469, C22B26/12, C25B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2010-029797 A (Japan Atomic Energy Agency), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 2, 3; paragraphs [0022] to [0028], [0034]; fig. 1 (Family: none)	1-16
A	JP 2004-142986 A (Industrial Technology Research Institute), 20 May 2004 (20.05.2004), claims 1, 5; paragraphs [0019] to [0021], [0024] to [0025] & US 2004/0074774 A1 paragraphs [0017] to [0018], [0024]; claims 1, 5	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February 2017 (24.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002612

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-034315 A (Japan Atomic Energy Agency), 19 February 2015 (19.02.2015), claims 1, 2, 6, 7; paragraphs [0015] to [0018], [0023], [0025]; fig. 1, 2 & US 2016/0201163 A1 fig. 1, 2; paragraphs [0042] to [0045], [0051], [0053]; claims 1, 6, 7 & WO 2015/020121 A1 & KR 10-2016-0040572 A	1-16
A	JP 2013-001951 A (Hitachi, Ltd.), 07 January 2013 (07.01.2013), paragraphs [0028] to [0029]; fig. 2 (Family: none)	1-16
A	JP 10-102272 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claims 1, 2; paragraphs [0005] to [0006], [0011], [0033] to [0036]; fig. 3a & US 5951843 A fig. 3(a); column 1, line 66 to column 2, line 20; column 2, lines 38 to 44; column 4, lines 5 to 23; column 6, lines 23 to 36; claims 1, 3 & EP 835951 A1 & DE 69712433 D	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D61/46(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/06(2006.01)i, C01D15/08(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i, C22B26/12(2006.01)i, C25B7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D61/46, B01D61/44, B01D71/02, B01D71/06, C01D15/08, C02F1/469, C22B26/12, C25B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-029797 A（独立行政法人 日本原子力研究開発機構） 2010.02.12, [請求項2], [請求項3], [0022]-[0028], [0034], 図1 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-142986 A（財団法人工業技術研究院） 2004.05.20, [請求項1], [請求項5], [0019]-[0021], [0024]- [0025] & US 2004/0074774 A1, [0017]-[0018], [0024], Claim 1, Claim 5	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一朗

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3708

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-034315 A (独立行政法人日本原子力開発研究機構) 2015.02.19, [請求項1], [請求項2], [請求項6], [請求項7], [0015]—[0018], [0023], [0025], 図1, 図2 & US 2016/0201163 A1, Fig.1, Fig.2, [0042]—[0045], [0051], [0053], Claim 1, Claim 6, Claim 7 & WO 2015/020121 A1 & KR 10-2016-0040572 A	1-16
A	JP 2013-001951 A (株式会社日立製作所) 2013.01.07, [0028]—[0029], 図2 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 10-102272 A (日本特殊陶業株式会社) 1998.04.21, [請求項1], [請求項2], [0005]—[0006], [0011], [0033]—[0036], 図3 a & US 5951843 A, FIG.3(a), Column.1 Line.66-Column.2 Line20, Column.2 Line.38-Line.44, Column.4 Line.5-Line.23, Column.6 Line.23-Line.36, Claim 1, Claim 3 & EP 835951 A1 & DE 69712433 D	1-16