

(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
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/013473 A1

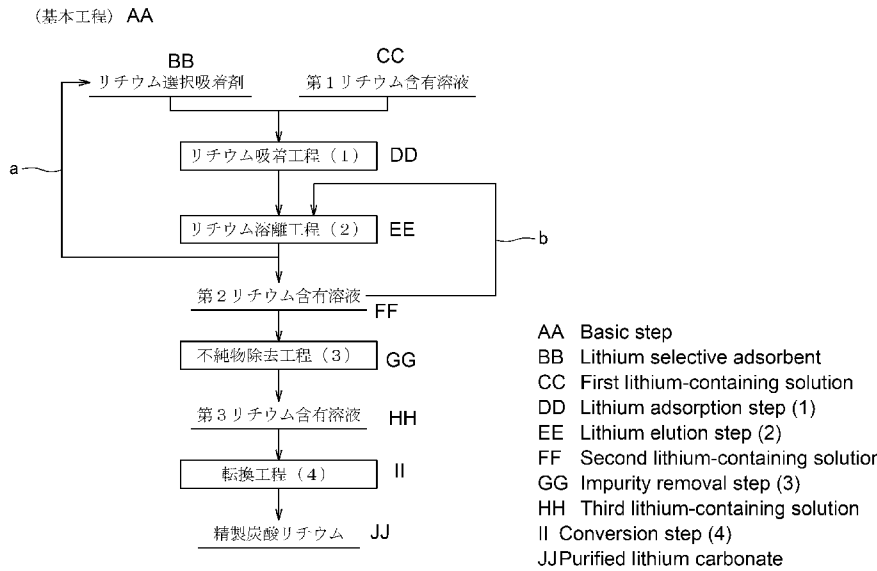
- (51) 国際特許分類:
C01D 15/08 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020516
- (22) 国際出願日: 2024年6月5日(05.06.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-112981 2023年7月10日(10.07.2023) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/

JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 高野 雅俊 (TAKANO Masatoshi);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 浅野 聡 (ASANO Satoshi); 〒1058716 東京都港区新橋5-11-3 住友金属鉱山株式会社内 Tokyo (JP). 平郡 伸一 (HEGURI Shinichi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 池田 修 (IKEDA Osamu); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 松本 伸也 (MATSUMOTO Shinya); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株

(54) Title: LITHIUM CARBONATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 炭酸リチウムの製造方法



(57) Abstract: Provided is a production method by which high-purity lithium carbonate can be obtained at low cost without using a large amount of chemicals. The present invention involves sequentially executing a lithium adsorption step (1), a lithium elution step (2), an impurity removal step (3), and a conversion step (4), wherein, in the impurity removal step (3), an oxidizing agent is added to a second lithium-containing solution to oxidize manganese in the second lithium-containing solution into a form of insoluble manganese dioxide, an alkali is added to the second lithium-containing



WO 2025/013473 A1

式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 工藤 陽平(KUDO Yohei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 仙波 祐輔(SENBA Yusuke); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 村上 明弘(MURAKAMI Akihiro); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 前田 恭平(MAEDA Kyohei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人山内特許事務所 (YAMAUCHI PATENT ATTORNEYS); 〒7600023 香川県高松市寿町 1 丁目 1 番 8 号 日本生命高松駅前ビル 3 階 Kagawa (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))

solution after an oxidation step (3A) is executed to precipitate and remove, as hydroxides, mainly magnesium in the second lithium-containing solution and manganese remaining after the oxidation step, thereby obtaining a neutralized solution with reduced magnesium and manganese, and the neutralized solution is brought into contact with an ion exchange resin to remove mainly calcium and aluminum and to remove the remaining magnesium and manganese, thereby obtaining a high-purity lithium carbonate-containing solution.

(57) 要約: 大量の薬剤を使用することなく低コストで高純度の炭酸リチウムを得ることができる製造方法を提供する。リチウム吸着工程(1)、リチウム溶離工程(2)、不純物除去工程(3)、転換工程(4)を順に実行し、不純物除去工程(3)では、第2リチウム含有溶液に酸化剤を添加して第2リチウム含有溶液中のマンガンをも溶性の二酸化マンガンの形態に酸化し、酸化工程(3A)を実施後の第2リチウム含有溶液にアルカリを添加して主として第2リチウム含有溶液中のマグネシウムと酸化工程を経

て残留したマンガンを水酸化物として沈殿除去し、マグネシウムおよびマンガンが低減された中和後液を得、中和後液をイオン交換樹脂に接触させ、主としてカルシウムおよびアルミニウムを除去するとともに、残留するマグネシウムおよびマンガンを除去して、高純度の炭酸リチウム含有溶液を得る。

明 細 書

発明の名称：炭酸リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭酸リチウムの製造方法に関する。さらに詳しくは、低コストで高純度の炭酸リチウムを得ることができる炭酸リチウムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、車載バッテリー用として、リチウム系二次電池の需要が拡大している。そして、リチウムは、炭酸リチウムまたは水酸化リチウムという形で、塩湖かん水、またはリシア鉱石 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_4$) などリチウムを含む鉱石を原料とし、これらを精製して生産されてきた。これらの原料のリチウム含有量は他の成分に比べて低いため、最初にリチウムの濃度を上げる濃縮工程が行われた後、炭酸リチウムに転換する転換工程が行われる。例えば塩湖かん水を原料とする場合、チリ、アルゼンチンなどの主要なリチウム生産国では天日濃縮法が主に用いられている。

[0003] この天日濃縮法では、まず濃縮工程で、ソーラーポンドと呼ばれる濃縮池で塩湖かん水が濃縮され、主要成分となるナトリウム、カリウムなどが、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの塩類として析出除去され、これにより溶解度の高い塩化リチウムが水溶液中に濃縮される。濃縮後、必要に応じて不純物が浄液工程で除去され、その次の転換工程において、炭酸ナトリウムが添加されることで、塩化リチウムが溶解度の低い炭酸リチウムに転換される。この転換工程では、炭酸リチウムは溶解度が低いため固形物として沈殿する。このような方法で炭酸リチウムを回収することが可能となる。

[0004] 一方、気候条件または塩湖かん水の液性に左右されない炭酸リチウム等の製造方法としては溶媒抽出法、イオン交換法、クロマト分離法などが用いられてきた。しかし、リチウムが多く含まれる塩湖かん水には、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の不純物が、リチウムと比較して圧

倒的に多く含まれている。このため濃縮工程において溶媒抽出法が用いられた場合、抽出剤のリチウムの選択性が低いという問題がある。すなわち、不純物が多く含まれる液体から、まずこの不純物を大量の薬剤を用いて除去する必要があり、全体としてコストが大きくなるという問題がある。

イオン交換法についても、イオン交換樹脂のリチウムの選択性が低いという問題があり、溶媒抽出法と同様、濃縮工程においてコストが大きくなるという問題がある。

クロマト分離法は、液体中のリチウムと、リチウム以外の不純物との間の溶離速度差を利用してリチウムを分別回収する方法である（特許文献1）。この方法においても濃縮工程において、薬剤の使用量が多くなるとともに、工程数が多く必要になることによる設備コストが大きくなるという問題がある。

[0005] 上記の方法に対して、非特許文献1では、リチウム選択吸着剤を使用したリチウムの回収方法が開示されている。具体的には、濃縮工程でリチウム選択吸着剤を使用してリチウムを吸着したあと、転換工程でアルカリ炭酸塩を加えて不純物を除去し、加熱・濃縮し、最後に炭酸塩を加えて沈殿させることにより、炭酸リチウムが粉末状の形態で得られる。

しかし、非特許文献1の方法で得られる炭酸リチウムは、これに含まれる不純物（例えば、マグネシウムやナトリウム）の濃度は数百～数千ppmと高い。また、この方法はリチウムの選択吸着後にカルシウムを除去する工程が含まれないため、カルシウムを多く含むかん水を処理した場合、リチウムの選択吸着後に微量残留するカルシウムは除去できず、最終製品である炭酸リチウム中の濃度はマグネシウムやナトリウムと同程度の濃度になる。最近需要が急増しているリチウムイオン電池の原料として用いる場合、このような不純物濃度は許容できない。

[0006] 上記各従来技術では、炭酸リチウムを製造するときに、リチウムの濃縮工程を従来の溶媒抽出法などとした場合、不純物の多い液体からリチウムを得るためにはコストが大きくなるという問題がある。また、非特許文献1の従

来技術では、転換工程において、リチウム選択吸着剤を使用して炭酸リチウムを得る方法は開示されているが、前述の通り、電池原料として使用可能な品位を有した高純度の炭酸リチウムを得ることはできない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2012/163791号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：湯 衛平、“かん水からのリチウム回収システム”、[online]、平成22年6月11日、公益財団法人かがわ産業支援財団[平成30年11月22日]、インターネット(<https://www.kagawa-isf.jp/wp-content/uploads/2022/02/21tang.pdf>)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記事情に鑑み、大量の薬剤を使用することなく低コストで高純度の炭酸リチウムを得ることができる炭酸リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 第1発明の炭酸リチウムの製造方法は、(1)リチウム吸着工程：原料であるリチウム濃度が低い第1リチウム含有溶液とリチウム選択吸着剤とを接触させて、前記リチウム選択吸着剤にリチウムを吸着させる工程、(2)リチウム溶離工程：リチウムが吸着された前記リチウム選択吸着剤からリチウムを溶離し、第2リチウム含有溶液を得る工程、(3)不純物除去工程：前記第2リチウム含有溶液から金属イオンの一部を除去し、第3リチウム含有溶液を得る工程、(4)転換工程：前記第3リチウム含有溶液に含まれるリチウム塩を炭酸リチウムに転換し、該炭酸リチウムの結晶を得る工程、を順に実行し、前記不純物除去工程が、(3A)酸化工程：前記第2リチウム含有溶液に酸化剤を添加して該第2リチウム含有溶液中のマンガンを不溶性の

二酸化マンガンの形態に酸化する工程、（３Ｂ）中和工程：前記酸化工程を実施後の第２リチウム含有溶液にアルカリを添加して主として該第２リチウム含有溶液中のマグネシウムと前記酸化工程を経て残留したマンガンの水酸化物として沈殿除去し、マグネシウムおよびマンガンが低減された中和後液を得る工程、（３Ｃ）イオン交換工程：前記中和工程で得られた中和後液をイオン交換樹脂に接触させ、主としてカルシウム、及びアルミニウムを除去するとともに、上記中和工程を経て残留するマグネシウムおよびマンガン除去し、前記第３リチウム含有溶液を得る工程、を順に実行する、ことを特徴とする。

第２発明の炭酸リチウムの製造方法は、第１発明において、前記転換工程が、（４Ａ）炭酸化工程：前記不純物除去工程で得られた第３リチウム含有溶液に炭酸源を添加し、粗炭酸リチウムを得る工程、（４Ｂ）炭酸水素化工程：前記粗炭酸リチウムを含むスラリーに、二酸化炭素を吹込み、炭酸水素リチウム溶液を得る工程、（４Ｃ）脱炭酸工程：前記炭酸水素リチウム溶液を加熱し、精製炭酸リチウムを得る工程、を順に実行する、ことを特徴とする。

第３発明の炭酸リチウムの製造方法は、第２発明において、前記転換工程の前記脱炭酸工程における温度は 50°C 以上、 100°C 以下であることを特徴とする。

第４発明の炭酸リチウムの製造方法は、第１発明から第３発明のいずれかにおいて、前記リチウム吸着工程における前記リチウム選択吸着剤は、マンガン酸リチウムと酸とを接触させ、該マンガン酸リチウム中のリチウムを脱離したマンガン酸化物であることを特徴とする。

第５発明の炭酸リチウムの製造方法は、第１発明から第４発明のいずれかにおいて、前記リチウム溶離工程で使用される酸の水素イオン濃度が、 0.3mol/L 以上、 2.0mol/L 以下であることを特徴とする。

第６発明の炭酸リチウムの製造方法は、第１発明から第５発明のいずれかにおいて、前記不純物除去工程の前記中和工程における前記中和後液の pH

は、8.5以上、12以下であることを特徴とする。

第7発明の炭酸リチウムの製造方法は、第1発明から第6発明のいずれかにおいて、前記不純物除去工程の前記イオン交換工程で用いるイオン交換樹脂は、イミノニ酢酸型キレート樹脂であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 第1発明によれば、基本工程の4つの工程と、そのうちの不純物除去工程において、酸化工程からイオン交換工程までの3つの工程を実行することにより、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ナトリウムなどの不純物を高い精度で除去することができる。このため、大量の薬剤を使用することなく低コストで、高純度の炭酸リチウムを得ることができる。

第2発明によれば、転換工程における3つの工程を実行することで、第3リチウム含有液に含まれる炭酸カルシウムやナトリウムを高い水準で除去するので、純度の高い炭酸リチウムを得ることができる。

第3発明によれば、脱炭酸工程における温度は50℃以上、100℃以下であることにより、脱炭素反応が十分に進行し純度の高い精製炭酸リチウムを得ることができる。

第4発明によれば、リチウムを脱離したマンガン酸化物を用いることで、リチウムとイオン交換ができ、リチウムの吸着が能率良く行われる。

第5発明によれば、酸の水素イオン濃度を0.3mol/L以上、2.0mol/L以下の範囲にすることで、リチウム溶離工程で用いられている鉍酸に代えて使用することができる。

第6発明によれば、中和後液のpHは8.5以上、12以下とすることで、マグネシウムとマンガンを能率よく沈殿除去することができる。

第7発明によれば、イオン交換樹脂にイミノニ酢酸型キレート樹脂を用いることにより、処理後のカルシウム濃度を低濃度にするすることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る炭酸リチウムの製造方法における基本工程図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る炭酸リチウムの製造方法における不純物除去工程のフロー図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る炭酸リチウムの製造方法における転換工程のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0013] つぎに、本発明の実施形態を図面に基づき説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための製造方法を例示するものであって、本発明における炭酸リチウムの製造方法は以下のものに限定されない。

[0014] 本発明に係る炭酸リチウムの製造方法は、以下の(1)～(4)の基本工程からなり、その順に実行するものである。

(1) リチウム吸着工程：原料であるリチウム濃度が低い第1リチウム含有溶液とリチウム選択吸着剤とを接触させて、リチウム選択吸着剤にリチウムを吸着させる工程。

(2) リチウム溶離工程：リチウムが吸着されたリチウム選択吸着剤からリチウムを溶離し、第2リチウム含有溶液を得る工程。

(3) 不純物除去工程：第2リチウム含有溶液から金属イオンの一部を除去し、第3リチウム含有溶液を得る工程。

(4) 転換工程：第3リチウム含有溶液に含まれるリチウム塩を炭酸リチウムに転換し、炭酸リチウム結晶を得る工程。

そして、前記不純物除去工程(3)は、以下の(3A)～(3C)の3工程からなり、その順に実行する。

(3A) 酸化工程：第2リチウム含有溶液に酸化剤を添加して第2リチウム含有溶液中のマンガンを不溶性の二酸化マンガンの形態に酸化する工程。

(3B) 中和工程：前記酸化工程(3A)を実施後の第2リチウム含有溶液にアルカリを添加して主として第2リチウム含有溶液中のマグネシウムと酸化工程を経て残留したマンガンを水酸化物として沈殿除去し、マグネシウムおよびマンガンが低減された中和後液を得る工程。

(3C) イオン交換工程：前記中和工程(3B)で得られた中和後液をイオン交換樹脂に接触させ、主としてカルシウム、及びアルミニウムを除去するとともに、上記中和工程を経て残留するマグネシウムおよびマンガンを除去し、前記第3リチウム含有溶液を得る工程。

[0015] 本発明では、前記不純物除去工程(3)において、酸化工程(3A)、中和工程(3B)、イオン交換工程(3C)からなる3つの工程を実行することにより、リチウム以外の金属を確実に除去することができる。また、酸化工程(3A)では酸化剤を用い、中和工程(3B)ではアルカリを用いて不純物除去を行った後にイオン交換樹脂を用いて残る不純物を除去するが、ほとんどの不純物は選択的にリチウムを吸着するリチウム吸着工程(1)により除去されるため、不純物除去工程(3)では大量の薬剤を使用することなく低コストで、高純度の炭酸リチウムを得ることができる。

[0016] 本発明において、転換工程(4)は、以下の(4A)～(4C)の3工程とすることが好ましい。

(4A) 炭酸化工程：前記不純物除去工程(3)で得られた第3リチウム含有溶液に炭酸源を添加し、粗炭酸リチウムを得る工程。

(4B) 炭酸水素化工程：前記粗炭酸リチウムを含むスラリーに、二酸化炭素を吹込み、炭酸水素リチウム溶液を得る工程。

(4C) 脱炭酸工程：前記炭酸水素リチウム溶液を加熱し、精製炭酸リチウムを得る工程。

[0017] 上記転換工程(4)により、第3リチウム含有液に含まれるナトリウムおよびカリウムを高い水準で除去して、得られる炭酸リチウムの純度をより上げることができる。

[0018] (第1実施形態)

図1は、本発明の一実施形態に係る水酸化リチウムの製造方法を示している。図1～図3に基づき以下、各工程の詳細を説明する。

<リチウム吸着工程(1)>

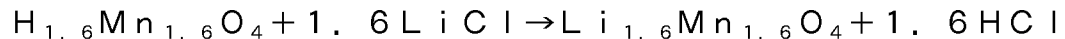
図1に示すリチウム吸着工程(1)は、リチウム選択吸着剤と、原料であ

る塩湖かん水などリチウム濃度が比較的低い第1リチウム含有溶液とを接触させ、この第1リチウム含有溶液からリチウムをリチウム選択吸着剤に、選択的に吸着させる工程である。

[0019] リチウム吸着工程(1)での反応式を数1に示す。ここではリチウム選択吸着剤として $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ が用いられた反応式が示されているが、とくにこれに限定されるものではない。例えば、スピネル構造を持つマンガン酸リチウムから得られたリチウム選択吸着剤を用いることも可能である。

また、マンガン酸リチウムから得られたリチウム選択吸着剤は、マンガン酸リチウムと酸とを接触させ、このマンガン酸リチウム中のリチウムを脱離したマンガン酸化物が好ましい。リチウムを脱離したマンガン酸化物を用いることで、リチウムとイオン交換ができ、リチウムの吸着が能率良く行われる。

[0020] [数1]



[0021] リチウム選択吸着剤と第1リチウム含有溶液を接触させる方法は、接触さえできれば、とくに限定されない。例えば、カラム方式、バッチ混合方式などを任意に採用できる。カラム方式において、リチウム選択吸着剤が微粉末として使用された場合、通液抵抗が高く、連続した通液が困難になることが多い。このためリチウム選択吸着剤(リチウム選択吸着剤となる前の前駆体である場合を含む)と、アルミナバインダーなどのバインダーとを混練し、これを焼結して作成されたペレットが用いることが好ましい。

[0022] リチウム吸着工程(1)での、第1リチウム含有溶液のpHは、3以上10以下が好ましい。

リチウム吸着工程(1)での反応は、リチウムを吸着して酸を生成する反応であるため、水溶液のpHが低いと反応速度が遅くなったり、反応自体が生じない場合がある。このため、第1リチウム含有溶液とリチウム選択吸着剤とを接触させる前に、第1リチウム含有溶液のpHを高くすることが望ましい。ただし、第1リチウム含有溶液にマグネシウムが含まれている場合は

pHが高くなりすぎると水酸化マグネシウムが沈殿し、この水酸化マグネシウムがリチウム選択吸着剤表面を覆うことで、リチウムの吸着反応が物理的に阻害される。

[0023] リチウム選択吸着剤に第1リチウム含有溶液を接触させる方法としてカラム方式が採用された場合、水酸化マグネシウムによりカラム内に閉塞が発生することが多くなる。この観点からは、第1リチウム含有溶液のpHは10以下が好ましい。また、カラムに通液した後、pHが3未満である場合、カラムの下部がリチウムを効率よく吸着できない可能性がある。

以上の理由により、リチウム吸着反応を効果的に進めるためには、第1リチウム含有溶液のpHは3以上、10以下とするのが好ましい。

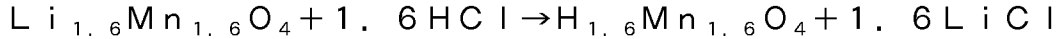
[0024] リチウム選択吸着剤に第1リチウム含有溶液を接触させる方法として循環方式をとる場合は、カラム通液後の流出液に中和剤を添加して、上記のpH範囲に調整した後、カラムに戻すことが好ましい。カラム方式を用いる場合、通液速度は要求される処理量に応じて変えればよい。中和後に沈殿物が発生する場合は、適宜フィルタープレスまたはチェックフィルタのようなろ過装置を用いることで、カラム通液を円滑に行うことができる。吸着操作後、次工程のリチウム溶離工程(2)を行うために、必要に応じてリチウム吸着後のリチウム選択吸着剤の水洗を行うとよい。カラム通液をした場合の水洗は、第1リチウム含有溶液の通液後、比較的純度の高い蒸留水などをカラムに通液して、内部に残存する第1リチウム含有溶液を押し出すことがよい。バッチ混合の場合の水洗は、固液分離後、リチウム吸着後のリチウム選択吸着剤に水をかけることでよく、付着する第1リチウム含有溶液を除去することができる。

[0025] <リチウム溶離工程(2)>

図1に示すリチウム溶離工程(2)では、リチウムを吸着したリチウム選択吸着剤と、塩酸などの鉱酸とを接触させ、第2リチウム含有溶液を得る。リチウム吸着後のリチウム選択吸着剤は、例えば、マンガ酸リチウムの形態になっており、このリチウム吸着後のリチウム選択吸着剤と、塩酸などの

鉍酸とが接触することで、リチウムが溶離される。接触させる方法はカラム方式が一般的であるが、バッチ混合方式でもよく、接触の方法は任意である。リチウム溶離時の反応式を数2に示す。

[0026] [数2]



[0027] 上記反応式では、マンガン酸リチウムとして $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を示しているが、とくにこれに限定されるものではない。例えばスピネル構造を持つマンガン酸リチウムから得られたリチウム選択吸着剤を用いることも可能である。鉍酸の濃度はリチウムを溶離するのに充分であれば良いが、濃度が高すぎるとリチウム選択吸着剤に用いたマンガン酸リチウムが溶解して損耗する。また、濃度が低すぎるとリチウムが溶離しない。

鉍酸としては、塩酸、硫酸または硝酸を用いることができる。これらのいずれの酸を用いる場合でも、酸濃度は、 0.3 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下が好ましい。この場合、リチウムの溶離が能率良く行われ、かつリチウム選択吸着剤の損耗も生じにくい。カラム方式を用いる場合、通液速度は要求される処理量に応じて変えればよい。

[0028] リチウム溶離工程(2)で得られる溶離液、すなわち第2リチウム含有溶液には、リチウム吸着工程(1)で若干随伴するナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが含まれている。また、リチウム選択吸着剤から溶出されるマンガンも含まれている。加えて、アルミナバインダーを用いた造粒体がリチウム選択吸着剤として使用されている場合、第2リチウム含有溶液には、アルミニウムが含まれている。

これらの不純物のうち、ナトリウムとカリウム以外の多価金属は、後段の転換工程(4)で膜の寿命を短くするなど、不具合を生じさせるため、不純物除去工程(3)において除去する。なお、溶離操作により、リチウム吸着後のリチウム選択吸着剤は、リチウム吸着前のリチウム選択吸着剤に戻り、再度リチウムを吸着できる状態となっている。このため、図1の矢印aで示すように、リチウム吸着工程(1)において再度使用することが可能である

。再使用する場合リチウム選択吸着剤は水洗しておくことが好ましい。

[0029] また、第2リチウム含有溶液は、この第2リチウム含有溶液に酸を補加し、酸の水素イオン濃度を 0.3 mol/L 以上、 2.0 mol/L 以下の範囲にすることで、リチウム溶離工程(2)で用いられている鉱酸に代えて使用することができる。このようにリチウム溶離工程(2)で得られた第2リチウム含有溶液を、図1の矢印bで示すように、再度繰り返してリチウム溶離工程(2)で用いることで、第2リチウム含有溶液中のリチウム濃度を増加させることができ、後段に位置する不純物除去工程(3)で用いられる第2リチウム含有溶液の液量を減少させることができる。これにより、不純物除去工程(3)以降の工程における設備容量を小さくすることができ、設備コストおよび薬液などのランニングコストを抑制することができる。

[0030] <不純物除去工程(3)>

図1に示す不純物除去工程(3)では、第2リチウム含有溶液から金属イオンの一部を除去して第3リチウム含有溶液を得る。図2は、不純物除去工程(3)の詳細を示している。この不純物除去工程(3)は、酸化工程(3A)と、中和工程(3B)と、イオン交換工程(3C)と、からなり、この順で実行される。なお、不純物除去工程(3)は、金属イオンの一部除去できればよく、ここで示す工程に限定されるものではない。

[0031] <<不純物除去工程中の酸化工程(3A)>>

図2に示す酸化工程(3A)は、リチウム溶離工程(2)(図1参照)で得られた第2リチウム含有溶液に酸化剤を添加し、第2リチウム含有溶液中のマンガンを酸化し、不溶性の二酸化マンガンにすることで液中に溶解しているマンガンを沈殿除去する工程である。

マンガンは、後述する中和工程(3B)でも除去可能であるが、酸化工程(3A)により、マンガンが中和工程(3B)前に除去されるので、中和工程(3B)でマンガン除去する負荷を低減できる。また、酸化工程(3A)で沈殿除去されたマンガンは再利用することも可能である。

酸化工程(3A)で用いられる酸化剤の種類は、空気、酸素、次亜塩素酸

ナトリウムなどを採用することができる。第2リチウム含有溶液の酸化還元電位は、電位pH図で二酸化マンガンの領域になるpHと電位に設定すればよい。

[0032] ≪不純物除去工程中の中和工程(3B)≫

図2に示す中和工程(3B)は、前工程の酸化工程(3A)で得られた酸化後液にアルカリを添加することにより、中和後液を得るとともに、不純物を含んだ中和澱物を得る工程である。

中和工程(3B)では、添加されたアルカリにより、pHが上昇し、主にマグネシウムが水酸化物となり、中和澱物として沈殿する。また、同時にマンガンも水酸化物として沈殿除去できる。このため中和工程(3B)後の中和後液のpHは8.5以上、12以下とすることが好ましい。この場合、能率良くマグネシウムとマンガンを沈殿除去することができる。

中和後液のpHが12を超える場合は、中和剤コストが増加し好ましくない。

[0033] ≪不純物除去工程のイオン交換工程(3C)≫

図2に示すイオン交換工程(3C)は、前工程の中和工程(3B)で得られた中和後液とイオン交換樹脂とを接触させることで、不純物の一部が取り除かれた第3リチウム含有溶液を得る工程である。

イオン交換工程(3C)では、イオン交換工程(3C)の上流側の工程で除去できない金属、例えば中和工程(3B)で除去できなかったカルシウム、中和工程(3B)のpHに応じて残留するアルミニウム、および中和工程(3B)で除去しきれなかった極微量に残留するマンガン、マグネシウムなどを除去することができる。

[0034] 用いるイオン交換樹脂はキレート樹脂が好ましい。例えばイミノニ酢酸型の樹脂を用いることができる。イミノニ酢酸型キレート樹脂を用いることにより、処理後のカルシウム濃度を低濃度にするすることができる。イミノニ酢酸型キレート樹脂の具体例としては、Amberlite IRC748(オルガノ株式会社の商品名)を挙げることができる。

イオン交換樹脂と、第3リチウム含有溶液との接触方法は、カラム方式が好ましい。ただし、バッチ混合方式が採用される場合もある。

[0035] <転換工程(4)>

図1に示す転換工程(4)は、不純物の一部が取り除かれた第3リチウム含有溶液に含まれるリチウム塩を炭酸リチウムに転換し、炭酸リチウム結晶を得る工程である。本実施形態における転換工程(4)は、図3に示すように、炭酸化工程(4A)と、炭酸水素化工程(4B)と、脱炭酸工程(4C)とからなり、その順に実行する。

[0036] <<転換工程中の炭酸化工程(4A)>>

図3に示す炭酸化工程(4A)では、前工程である不純物除去工程(3)(図1参照)で得られた第3リチウム含有溶液に炭酸ナトリウムなどの炭酸源を添加することで第3リチウム含有溶液中のリチウムを粗炭酸リチウムとして沈殿させる。これを固液分離し、沈殿した粗炭酸リチウムと上澄み液とに分けることで、上澄み液の中に含まれるナトリウムまたはカリウムといったアルカリ金属、およびホウ素などの陰イオン成分を除去することができる。

[0037] なお本実施形態では、炭酸源として炭酸ナトリウムを使用した。これに限定されない。例えば、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩を用いることが可能である。

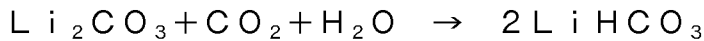
[0038] また、本実施形態では、中和工程(3B)で得た中和後液(図2参照)を80℃に保持して炭酸化工程(4A)を実施したが、この温度に限定されない。常温で実施することも可能である。中和後液の温度が上がると、沈殿させる炭酸リチウムの溶解度が下がるため、沸騰しない範囲で液温を高くすることが好ましい。例えば70℃以上90℃以下の範囲で実施することが好ましい。

[0039] 炭酸源は、中和後液に含まれるリチウムの量に対応して適切に量を定めるのが好ましい。また、その上限は、炭酸源の溶解度に応じて定めるのが好ましい。

[0040] ≪転換工程の炭酸水素化工程（４Ｂ）≫

図３に示す炭酸水素化工程（４Ｂ）は、炭酸化工程（４Ａ）で回収した粗炭酸リチウムに、水を添加しスラリーとした状態で二酸化炭素を吹き込む工程である。数３に示すように、粗炭酸リチウムは、二酸化炭素および水と反応することで、溶解度の高い炭酸水素リチウムに転換され、炭酸水素リチウム溶液が得られる。すなわち炭酸水素リチウムは、液体に溶解し炭酸水素リチウム溶液となり、他の難溶性の不純物が固体となる。例えばこの不純物とは、上記粗炭酸リチウム中に微量存在する炭酸カルシウムである。このように固液分離することで、不純物である炭酸カルシウムなどを除去することができる。

[0041] [数３]



[0042] 本実施形態に係る炭酸水素化工程（４Ｂ）では、温度を２０℃以上４０℃以下とすることが好ましい。また、吹き込む二酸化炭素は、未反応かつ溶解できない二酸化炭素が気泡になって出始める直前の量が好ましい。

[0043] ≪転換工程の脱炭酸工程（４Ｃ）≫

図３に示す脱炭酸工程（４Ｃ）は、炭酸水素リチウム溶液を加熱することで、炭酸水素リチウムを溶解度の低い精製炭酸リチウムに転換し、再沈殿させて精製炭酸リチウムを得る工程である。前工程の炭酸水素化工程（４Ｂ）で得られた炭酸水素リチウム溶液には、ナトリウムが多く含まれている。そこでこのナトリウム濃度を低減するために、粗炭酸リチウム中の炭酸リチウムを、炭酸水素化工程（４Ｂ）で溶解度の高い炭酸水素リチウムとして溶解し、その後、脱炭酸工程（４Ｃ）で精製炭酸リチウムという形で再度炭酸リチウムにして、精製炭酸リチウムを沈殿させる。沈殿した精製炭酸リチウムでは、ナトリウムがほぼ除去され、精製炭酸リチウムの純度を高くすることができる。沈殿物である精製炭酸リチウムと、上澄み液とは固液分離され、固形物である精製炭酸リチウムが得られる。

[0044] 下記数４に脱炭酸工程（４Ｃ）の反応式を示す。

[数4]



[0045] 本実施形態に係る脱炭酸工程（4C）において、実施温度はとくに制限されないが、50℃以上100℃以下で実施されることが好ましく、60℃以上90℃以下で実施されることがより好ましい。脱炭酸工程（4C）における温度が50℃以上100℃以下であることにより、脱炭素反応が十分に進行し純度の高い精製炭酸リチウムを得ることができる。

加熱方法は特に限定されず、反応容器の規模に応じた方法を採用するのが好ましい。例えば、フッ素樹脂被覆ヒーター（商品名：テフロン（登録商標）ヒーター）を用いた加熱や蒸気加熱を採用することができる。また、本実施形態に係る脱炭酸工程の固液分離では、フィルタープレスを用いるのが好ましい。

[0046] 以上のように、本実施形態によれば、基本工程におけるリチウム吸着工程（1）、リチウム溶離工程（2）、不純物除去工程（3）および転換工程（4）を実行し、かつ不純物除去工程（3）においては、酸化工程（3A）、中和工程（3B）およびイオン交換工程（3C）の3つの工程を実行することにより、マンガン、マグネシウム、カルシウムおよびナトリウムなどの不純物を高い精度で除去することができる。

また、酸化工程（3A）では酸化剤を用い、中和工程（3B）ではアルカリを用いて不純物除去を行った後にイオン交換樹脂を用いて残る不純物を除去するが、ほとんどの不純物は選択的にリチウムを吸着するリチウム吸着工程（1）により除去されるため、不純物除去工程（3）では大量の薬剤を使用することなく低コストで、高純度の炭酸リチウムを得ることができる。

実施例

[0047] 以下に、本発明に係る炭酸リチウムにつき製造方法の実施例を説明する。

[0048] （実施例1）

<リチウム吸着工程（1）>

リチウム吸着工程（1）では、リチウム選択吸着剤として $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}$

4を用いた。このリチウム選択吸着剤500 mL（嵩密度1.0 g/mL）を容量約650 mLの円筒状カラムに充填し、表1に示す比較的濃度の低い第1リチウム含有溶液を原料として通液し、第1リチウム含有溶液とリチウム選択吸着剤とを接触させた。温度は常温とし、通液速度はSV15、通液量はBV30とした。第1リチウム含有溶液のpHは約8であった。なお、SVはSpace Velocityの略であり、単位時間（1時間）あたりの通液量BVを表している。BVは、Bed Volumeの略であり、カラム内のリチウム選択吸着剤の体積の何倍かを表す単位である。本実施例では、SV15は、7.5 L/hであり、リチウム選択吸着剤の容量が500 mLであるので、BV30は、15 Lとなる。

[0049] [表1]

含有金属		Li	K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	g/L	0.710	19.200	17.100	73.000	1.200	0.980	<0.001

[0050] <リチウム溶離工程（2）>

リチウム溶離工程（2）ではまず、リチウム吸着工程（1）で使用された、リチウムが吸着されたリチウム選択吸着剤を水洗した。そして、0.5 mol/Lの塩酸水溶液を通液し、リチウムを溶離して第2リチウム含有溶液を得た。水洗後、リチウム選択吸着剤に対してさらに溶離を繰り返した。この繰り返し時には、繰り返し前に得られた溶離液、すなわち繰り返し前に得られた第2リチウム含有溶液に塩酸を補加し、フリー酸濃度が0.5 mol/Lになるよう調整したものをを用いた。これを10回繰り返したときの第2リチウム含有溶液の組成を表2に示す。リチウム濃度は、表1に示す0.710 g/Lから表2に示す6.500 g/Lまで高くなっているので、本実施例で使用したリチウム選択吸着剤により、選択的にリチウムを回収できることがわかった。

[0051] [表2]

含有金属		Li	K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	g/L	6.500	0.260	0.600	0.270	0.590	0.017	0.093

[0052] <不純物除去工程（3）における酸化工程（3A）>

酸化工程（3A）では、第2リチウム含有溶液のpHが5、酸化還元電位が銀塩化銀電極で730mVになるよう、中和剤としてモル濃度8mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液、酸化剤として有効濃度12%の次亜塩素酸ナトリウムを添加することで、酸化後液を得た。本工程（3A）は全て室温（20℃）で行われた。この酸化後液中の含有金属の組成を表3に示す。酸化後液ではマンガン濃度（単位g/L）が0.093から<0.001に低下しているため、マンガンの含有量が少なくなっているのがわかる。

[0053] [表3]

含有金属		Li	K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	g/L	6.300	0.260	0.570	2.100	0.580	0.017	<0.001

[0054] <不純物除去工程（3）における中和工程（3B）>

中和工程（3B）では、酸化後液に中和剤としてモル濃度8mol/Lの水酸化ナトリウムを添加し、pH11に調整することで中和後液を得た。本工程（3B）はすべて常温で行われた。この中和後液中の含有金属の組成を表4に示す。中和後液ではマグネシウム濃度（単位g/L）が0.570から<0.001に低下しているため、マグネシウムおよびマンガンの含有量が少なくなっているのがわかる。

[0055] [表4]

含有金属		Li	K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	g/L	6.300	0.260	<0.001	3.400	0.530	0.016	<0.001

[0056] <不純物除去工程（3）におけるイオン交換工程（3C）>

イオン交換工程（3C）では、中和工程（3B）で得られた中和後液を、イミノ二酢酸型のキレート樹脂（Amberlite IRC748）（オルガノ株式会社の商品名）を充填したカラムにSV5で通液し、樹脂と液を接触させ、第3リチウム含有溶液を得た。本工程（3C）は室温（20℃）で行われた。この第3リチウム含有溶液の含有金属の組成を表5に示す。マグネシウムおよび

カルシウムの濃度（g/L）が飛躍的に低減されているのがわかる。

[0057] [表5]

含有金属		Li	K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	g/L	6.0	0.44	<0.00005	5.0	<0.00005	0.022	<0.00005

[0058] <転換工程（4）における炭酸化工程（4A）>

炭酸化工程（4A）では、イオン交換工程（3C）で得られた第3リチウム含有溶液に、炭酸源である炭酸ナトリウムを、重量濃度200g/Lになるよう添加し、固液分離をしたうえで、粗炭酸リチウムを得た。本工程（4A）は温度80℃で行われた。この粗炭酸リチウムにおける不純物濃度（単位ppm）を表6に示す。

[0059] [表6]

含有金属		K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	ppm	150	23	26000	26	16	<10

[0060] <転換工程（4）における炭酸水素化工程（4B）>

炭酸水素化工程（4B）では、炭酸化工程（4A）で得られた粗炭酸リチウムに水を添加し、粗炭酸リチウムを含むスラリーを得た。このスラリーに二酸化炭素を吹込み、炭酸水素リチウム溶液を得た。流量は未反応かつ溶解できない二酸化炭素の気泡が僅かに出る程度に調整した。本工程（4B）は室温（20℃）で行われた。粗炭酸リチウムを含むスラリーを固液分離して不純物である炭酸カルシウムを除去することができた。

[0061] <転換工程（4）における脱炭酸工程（4C）>

脱炭酸工程（4C）では、炭酸水素化工程（4B）で得られた炭酸水素リチウム溶液を80℃まで加熱し、精製炭酸リチウムを得た。この精製炭酸リチウムにおける不純物濃度（単位ppm）を表7に示す。表6と比較して、すべての不純物が低減され、とくにナトリウムが低減されているのがわかる。このようにして精製した炭酸リチウムは、電池原料として使用できる高純度の精製炭酸リチウムとなっていた。

[0062] [表7]

含有金属		K	Mg	Na	Ca	B	Mn
濃度	ppm	<20	<10	<10	<10	<10	<10

[0063] 以上の実験結果から、本発明の各工程を順次経ることで、高純度の炭酸リチウムを従来よりも効率的に得ることができることが分かった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明により得られた炭酸リチウムは、リチウム系二次電池の製造に利用できる。そのリチウム系二次電池の代表的な用途には車載用を挙げることができるが、PC等その他の用途にも利用することができる。

符号の説明

- [0065] (1) リチウム吸着工程
(2) リチウム溶離工程
(3) 不純物除去工程
(4) 転換工程
(3A) 酸化工程
(3B) 中和工程
(3C) イオン交換工程
(4A) 炭酸化工程
(4B) 炭酸水素化工程
(4C) 脱炭酸工程

請求の範囲

[請求項1]

(1) リチウム吸着工程：原料であるリチウム濃度が低い第1リチウム含有溶液とリチウム選択吸着剤とを接触させて、前記リチウム選択吸着剤にリチウムを吸着させる工程、

(2) リチウム溶離工程：リチウムが吸着された前記リチウム選択吸着剤からリチウムを溶離し、第2リチウム含有溶液を得る工程、

(3) 不純物除去工程：前記第2リチウム含有溶液から金属イオンの一部を除去し、第3リチウム含有溶液を得る工程、

(4) 転換工程：前記第3リチウム含有溶液に含まれるリチウム塩を炭酸リチウムに転換し、該炭酸リチウムの結晶を得る工程、

を順に実行し、

前記不純物除去工程が、

(3A) 酸化工程：前記第2リチウム含有溶液に酸化剤を添加して該第2リチウム含有溶液中のマンガンを不溶性の二酸化マンガンの形態に酸化する工程、

(3B) 中和工程：前記酸化工程を実施後の第2リチウム含有溶液にアルカリを添加して主として該第2リチウム含有溶液中のマグネシウムと前記酸化工程を経て残留したマンガンを水酸化物として沈殿除去し、マグネシウムおよびマンガンを低減された中和後液を得る工程、

(3C) イオン交換工程：前記中和工程で得られた中和後液をイオン交換樹脂に接触させ、主としてカルシウム、及びアルミニウムを除去するとともに、上記中和工程を経て残留するマグネシウムおよびマンガン除去し、前記第3リチウム含有溶液を得る工程、

を順に実行する、

ことを特徴とする炭酸リチウムの製造方法。

[請求項2]

前記転換工程が、

(4A) 炭酸化工程：前記不純物除去工程で得られた第3リチウム含有溶液に炭酸源を添加し、粗炭酸リチウムを得る工程、

(4 B) 炭酸水素化工程：前記粗炭酸リチウムを含むスラリーに、二酸化炭素を吹込み、炭酸水素リチウム溶液を得る工程、

(4 C) 脱炭酸工程：前記炭酸水素リチウム溶液を加熱し、精製炭酸リチウムを得る工程、

を順に実行する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

[請求項3] 前記転換工程の前記脱炭酸工程における温度は 50℃以上、100℃以下である

ことを特徴とする請求項 2 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

[請求項4] 前記リチウム吸着工程における前記リチウム選択吸着剤は、マンガン酸リチウムと酸とを接触させ、該マンガン酸リチウム中のリチウムを脱離したマンガン酸化物である

ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭酸リチウムの製造方法。

[請求項5] 前記リチウム溶離工程で使用される酸の水素イオン濃度が、0.3 mol/L 以上、2.0 mol/L 以下である

ことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の炭酸リチウムの製造方法。

[請求項6] 前記不純物除去工程の前記中和工程における前記中和後液の pH は、8.5 以上、12 以下である

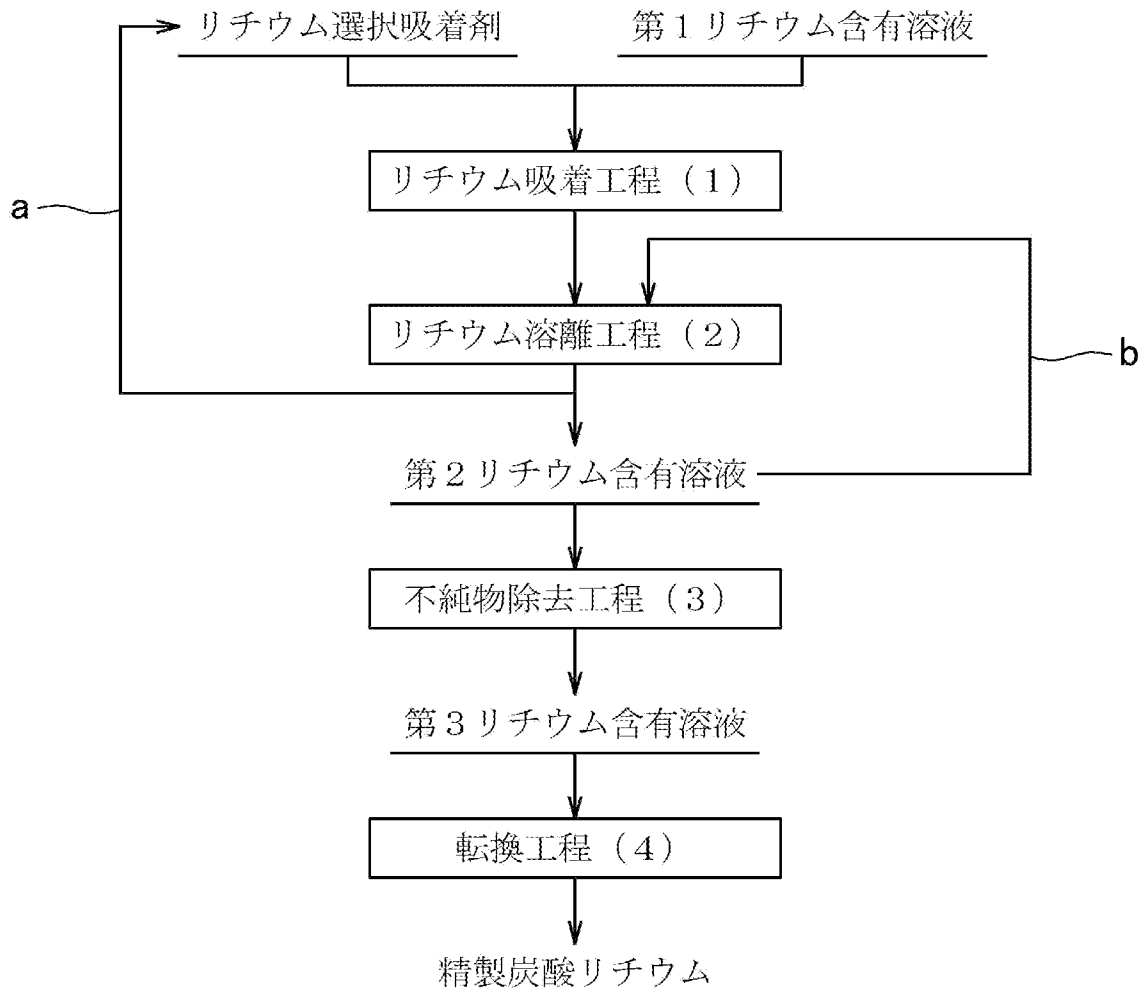
ことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の炭酸リチウムの製造方法。

[請求項7] 前記不純物除去工程の前記イオン交換工程で用いるイオン交換樹脂は、イミノニ酢酸型キレート樹脂である

ことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の炭酸リチウムの製造方法。

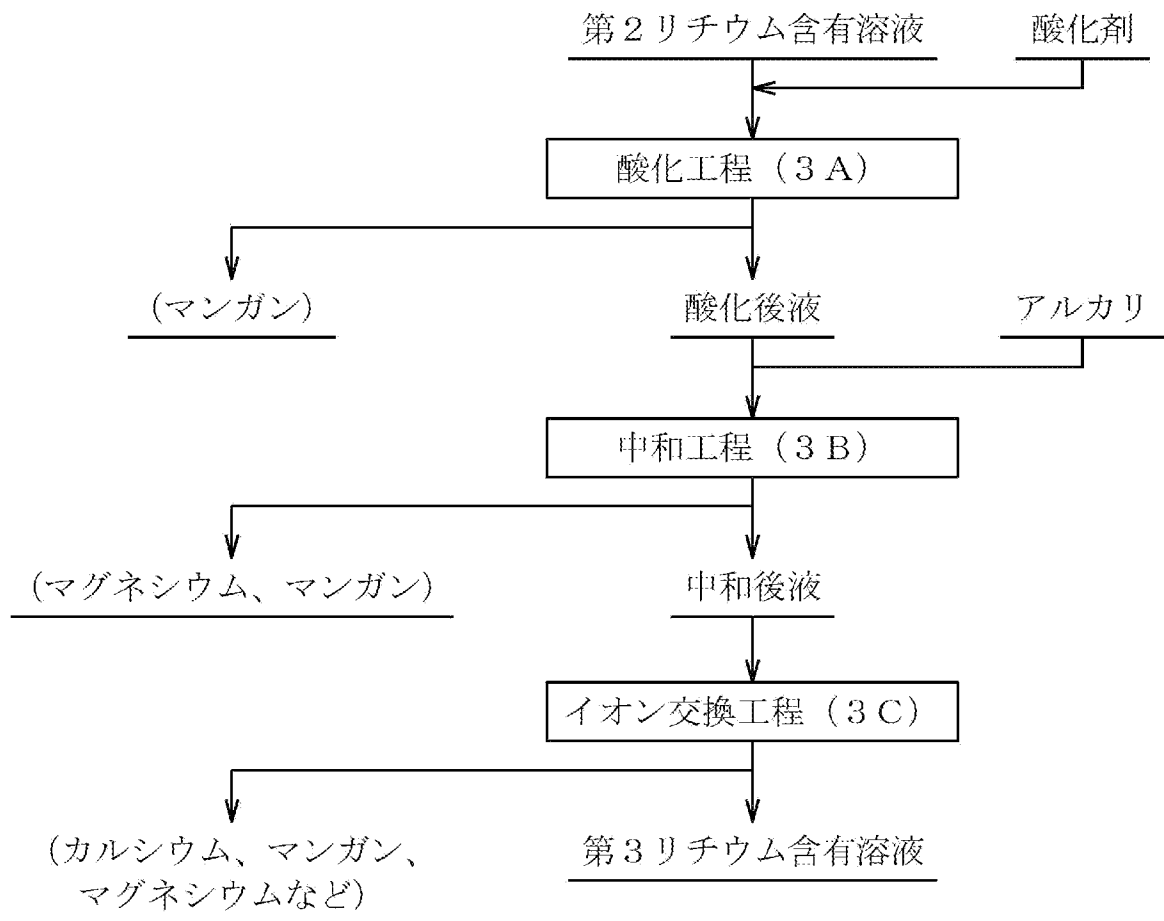
[図1]

(基本工程)



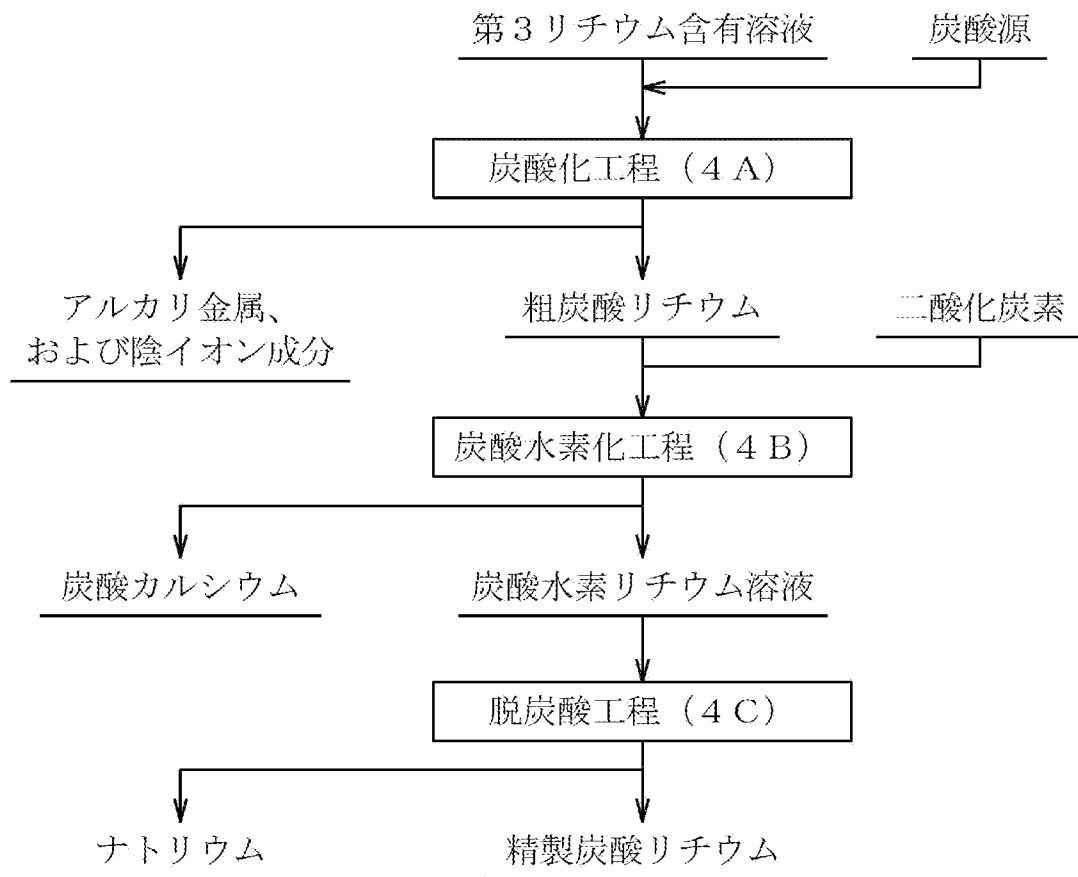
[図2]

(不純物除去工程 (3))



[図3]

(轉換工程 (4))



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01D 15/08</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/24</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/44</i> (2006.01)i; <i>C22B 26/12</i> (2006.01)i FI: C01D15/08; C22B3/24; C22B3/44 101A; C22B3/44 101Z; C22B26/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01D15/08; C22B3/24; C22B3/44; C22B26/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
Y	JP 2023-051387 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 11 April 2023 (2023-04-11) claims 1, 3, paragraphs [0020], [0025]-[0027], [0031]-[0032], [0040]-[0042], fig. 1-2	1-7
Y	JP 2020-193130 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) claims 1, 4, paragraphs [0036]-[0039], [0048], fig. 3	1-7
A	JP 2021-507864 A (CHENGDU CHEMPHYS CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 February 2021 (2021-02-25) entire text	1-7
A	US 2012/0328498 A1 (KIM, Joon-Soo) 27 December 2012 (2012-12-27) entire text	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 29 July 2024		Date of mailing of the international search report 06 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020516

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2023-051387	A	11 April 2023	WO 2023/054258 A1 claims 1, 3, paragraphs [0020], [0025]-[0027], [0031]-[0032], [0040]-[0042], fig. 1-2	
				CN 117980266 A	
JP	2020-193130	A	03 December 2020	(Family: none)	
JP	2021-507864	A	25 February 2021	US 2020/0385280 A1 entire text	
				US 2021/0323833 A1	
				WO 2020/147224 A1	
				EP 3712113 A1	
				EP 4019468 A1	
				CN 109650414 A	
				KR 10-2020-0090741 A	
				JP 2021-120350 A	
US	2012/0328498	A1	27 December 2012	WO 2012/067348 A2	
				EP 2641870 A2	
				KR 10-1047984 B1	
				CN 103517877 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01D 15/08(2006.01)i; C22B 3/24(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i; C22B 26/12(2006.01)i FI: C01D15/08; C22B3/24; C22B3/44 101A; C22B3/44 101Z; C22B26/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01D15/08; C22B3/24; C22B3/44; C22B26/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
Y	JP 2023-051387 A (住友金属鉱山株式会社) 11.04.2023 (2023 - 04 - 11) 請求項1, 3, [0020], [0025]-[0027], [0031]-[0032], [0040]-[0042], 図1-2	1-7
Y	JP 2020-193130 A (住友金属鉱山株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 請求項1, 4, [0036]-[0039], [0048], 図3	1-7
A	JP 2021-507864 A (チョンドウ チェムフィズ ケミカル インダストリー カンパニー リミテッド) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 全文	1-7
A	US 2012/0328498 A1 (KIM JOON-SOO) 27.12.2012 (2012 - 12 - 27) 全文	1-7
<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。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 29.07.2024	国際調査報告の発送日 06.08.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4G 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/020516

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-051387	A	11.04.2023	WO	2023/054258	A1	
				請求項1, 3, [0020], [0025]-[0027], [0031]- [0032], [0040]-[0042], 図 1-2			
				CN	117980266	A	
				(ファミリーなし)			
JP	2020-193130	A	03.12.2020				
JP	2021-507864	A	25.02.2021	US	2020/0385280	A1	
				全文			
				US	2021/0323833	A1	
				WO	2020/147224	A1	
				EP	3712113	A1	
				EP	4019468	A1	
				CN	109650414	A	
				KR	10-2020-0090741	A	
				JP	2021-120350	A	
US	2012/0328498	A1	27.12.2012	WO	2012/067348	A2	
				EP	2641870	A2	
				KR	10-1047984	B1	
				CN	103517877	A	