

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06537

研究課題名(和文) 種々のバイポーラ膜を用いる新規電気透析プロセスの開発とLi電池再生工程への応用

研究課題名(英文) Development of Electrodialysis using monovalent cation selective bipolar membranes and water split bipolar membranes and its application to recycle process of Li-ion battery

研究代表者

高橋 博 (Takahashi, Hiroshi)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70197169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 水解用バイポーラ膜および1価陽イオン選択性バイポーラ膜を用いる電気透析法により、リチウムイオンとコバルトイオンの分離ならびに硝酸の再生を行った。1価陽イオン選択性を付与したバイポーラ膜を用いる電気透析法ではリチウムイオンの選択性が29程度を示し、リチウムとコバルトが良好に分離された。

また、上記電気透析槽中に水解用のバイポーラ膜をさらに設置すると、リチウムとコバルトの分離と同時に硝酸の再生が進行した。これらの結果より、1価陽イオン選択性バイポーラ膜ならびに水解用バイポーラ膜から成る電気透析法は、リチウムとコバルトの分離と硝酸の再生に関して有効な手法であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)： This research examined separation of Li/Co and regeneration of nitric acid solution by use of electrodialysis set a monovalent selective cation-exchange membrane, NEOSEPTA CIMS, and a water split bipolar membrane, NEOSEPTA BP-1E. In the electrodialysis with a monovalent selective cation-exchange membrane, the permeation of cobalt ions to lithium ions greatly decreased, so the permselectivity coefficient was remarkably high, and ranged from 3 to 29 under the conditions studied. The nitric acid solution also regenerated by electrodialysis using water split bipolar membrane. These results indicated that electrodialysis using monovalent cation selective bipolar membrane and water split bipolar membrane is effective for the regeneration of nitric acid and selective separation of lithium and cobalt.

研究分野：化学工学

キーワード：電気透析 1価陽イオン選択性膜 バイポーラ膜 コバルト リチウム 分離

1. 研究開始当初の背景

近年、世界各国の近代化に伴い、世界的な資源獲得競争が行われているが、その対象は必ずしも化石燃料のみではなく、近年では先端材料にとっては不可欠とされるレアメタル、リチウム等世界的に偏在する資源にまで及ぶ。また、これらの物質は、市場への供給量をコントロールすることにより、経済的にも世界的な規模で打撃を与えることができるため、戦略物資として位置づけられる。そのため、資源リスクを少しでも低減するため、都市鉱山に多く賦存する使用済み Li イオンバッテリー等から効率よく Li や Co をリサイクルする技術の開発が急務となっている。

ところで、近年同符号イオン間の選択透過性を向上させることを目的として、通常の陽イオン交換膜に正荷電層を固定化あるいは塗布し、静電的な反発力を持たせたバイポーラー型の一価陽イオン選択性膜の開発が行われている。このタイプの膜を用いると、正荷電層との反発力が小さなイオンは膜を透過するものの、価数が大きく正荷電層との反発力が大きなイオンは膜を透過しにくくなることが予測されることから、リチウムとコバルトのように電荷が異なるイオンの分離はある程度容易に進行することが期待される。また、装置内に水解用のバイポーラー膜を設置することで、コバルトとリチウムイオンの分離のみならず、リーチングで使った硝酸などの薬液も再生されることが期待される。

2. 研究の目的

そこで本研究では、リチウムイオン電池からのリチウムとコバルトの分離を目的とした研究の一環として、モノポーラー型の陽イオン交換膜を用いた電気透析、さらにはバイポーラー型の一価陽イオン選択性膜と水解用のバイポーラー膜を用いた電気透析におけるリチウムとコバルトの基本的な膜透過特性を調べ、Li/Co 選択分離ユニット、ならびに Li(OH)、HNO₃ 再生ユニットから構成される新しいリチウム、コバルト回収システムを提案する。

3. 研究の方法

Li イオンバッテリー硝酸浸出液からの Li と Co の分離回収を想定し、本研究では2種類の異なる機能を有する電気透析法を用いると共に、さらにはこれらの組み合わせによる新しい資源分離・濃縮システムの構築を行い研究の推進を計る。そのため、

1) バイポーラー型陽イオン選択性イオン交換膜電気透析による Li、Co 分離ユニットの構築

2) バイポーラー型イオン交換膜電気透析による Li(OH)、HNO₃ 再生ユニットの構築

3) さらには 1)、2) を組み合わせた新規分離システムの構築

に関し、各プロセスにおける操作条件と分離特性の関係を明らかにする。

4. 研究成果

4.1 一価陽イオン選択性を有するバイポーラー膜を用いる電気透析におけるリチウムとコバルトイオンの膜透過特性

はじめに、モノポーラー型の陽イオン交換膜を用いた電気透析、さらにはバイポーラー型の一価陽イオン選択性膜を用いた電気透析におけるリチウムとコバルトの基本的な膜透過特性を明らかにした。

実験で使用した電気透析装置の概略を Fig. 1 に示す。実験装置はアノード、カソード、Strip-A、Strip-C、Feed の 5 流路を有する。実験で使用した電気透析槽は Strip-A、Feed、Strip-C の 3 室を 1U とし、Feed 室の陽極側を AGC エンジニアリング(株)製陰イオン交換膜(SELEMION AMV)、陰極側をモノポーラー型の陽イオン交換膜(SELEMION CMV)で仕切った a) タイプのセル、また Feed 室の陽極側を ASTOM 社製陰イオン交換膜(NEOSEPTA AMX)、陰極側を ASTOM 社製バイポーラー型の一価陽イオン選択性膜(NEOSEPTA CIMS)で仕切った b) タイプのセル、さらには b) タイプのセルを 2U にスタック化したタイプのセルの 3 種類を用いた。有効膜面積および電極板(チタン板)の面積は $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 、膜間の距離は $5 \times 10^{-3} \text{ m}$ である。実験で使用した試薬は、ナカライテスク社製の硝酸リチウムおよび硝酸コバルト 6 水和物、塩酸、硫酸ナトリウムであり、それぞれ特級グレードの試薬を使用した。実験は Feed 室に所定の濃度に調製したリチウムおよびコバルト水溶液を、また各 Strip 室には 60 mol/m^3 の塩酸を、電極室には 60 mol/m^3 の硫酸ナトリウム水溶液を流量 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ で流し、一定の電流密度の下、回分循環操作で行った。実験中、任意の時間で溶液をサンプリングし、液中のリチウムとコバルトの濃度を Thermo Scientific 社製の原子吸光光度計(iCE-3000)を用いて測定した。

4.2 単成分系における膜透過特性

Fig. 2 にリチウムの濃度を 60 mol/m^3 と

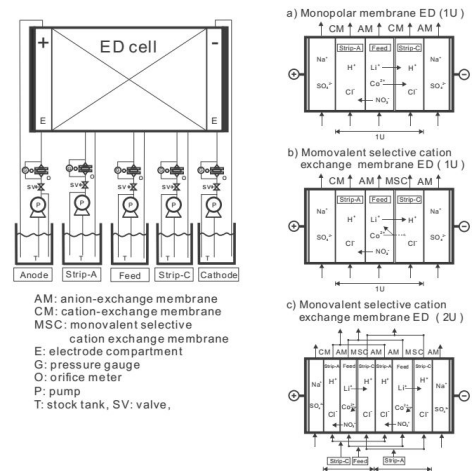


Fig. 1 Schematic diagram of ED stacks using monopolar, and monovalent selective cation exchange membranes

し、電流密度 20 A/m^2 の下で電気透析を行った場合の各室における濃度、および槽電圧の時間変化を示す。図より、Feed 室から Strip-C 室に向けてリチウムが時間に比例して透過していることが分かる。また、槽電圧は透析時間中上昇を続け、3 時間後には約 57 V 程度に達した。ここで、図中の実線は、リチウムイオンは電気透析槽に流した電流のみで移動すると仮定した場合の膜透過速度を基に算出した計算値であるが、実験値は計算値より若干高いことから、リチウムの膜透過に関しては拡散による移動の影響が大きいことが推測される。これは、リチウムの価数がコバルトの価数に比べ小さいことから、膜内における静電的束縛力の影響が小さく、リチウムの一部が LiNO_3 としても透過しているためと考えられる。

Fig. 3 にコバルトの濃度を 30 mol/m^3 とし、電流密度を 20 A/m^2 の下で電気透析を行った場合の濃度の時間変化および槽電圧の変化を示す。図より、リチウムの場合と同様に時間の経過とともに Feed 室から Strip 室に向けてコバルトが透過し、その値は 2 価のイオンの移動のみで電流が流れると仮定し Eq. (1) から求めた値と一致していることが分かる。

$$C = \frac{S}{V} \int_{t_0}^{t_1} \frac{I}{zF} dt = \frac{S}{V} \frac{I}{zF} (t_1 - t_0) \quad (1)$$

また、槽電圧はリチウムの場合と同様に透析時間の増加とともに上昇するが、その値はリチウムの電気透析における値と比較すると、若干高いことが分かる。このことから、コバルトイオンは一価陽イオン選択性膜を透過するものの、その移動抵抗はリチウムに比べて高いことが推測される。

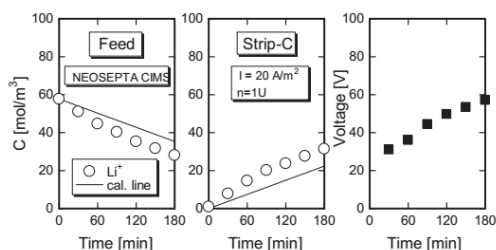


Fig. 2 Time courses of lithium concentration and cell voltage.

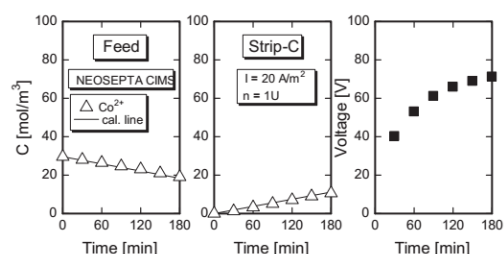


Fig. 3 Time courses of cobalt concentration and cell voltage and cell voltage.

4.3 コバルト リチウム混合系における膜透過特性

Fig. 4 に実験結果の一例としてリチウムとコバルトの濃度をそれぞれ 36 mol/m^3 , 12 mol/m^3 とし、電流密度 20 A/m^2 の下で電気透析を行った場合の各室における濃度の時間変化を示す。図より、透析開始と同時にリチウムは Feed 室から Strip-C 室に向けて移動するが、コバルトは本実験条件内においてはストリップ室にはほとんど透過せず、この間、リチウムとコバルトの分離が良好に進行していることが分かる。また、リチウムに比べコバルトの移動抵抗が大きいのは、コバルトイオンはリチウムイオンに比べ、1 価陽イオン選択性膜の正荷電層からより大きな斥力を受けたためと考えられる。なお図中の実線は一価の陽イオンのみが電流を運びと仮定し Eq. (1) から求めた計算値であるが、Fig. 2 のリチウム単成分系の場合とは多少異なり、リチウムの透過傾向は計算結果とほぼ一致していることが分かる。これは 2 成分系の場合、コバルトイオンが斥力を受けることで膜面近傍における見かけの正の荷電密度が上昇し、リチウムイオンも単成分系の場合に比べ斥力の影響を受けたためと考えられる。

Fig. 5 に全当量濃度を 60 mol/m^3 とし、種々のリチウム当量モル分率の下で電気透析を行った場合のリチウムとコバルトの膜透過速度を示す。図より、リチウムの当量モル分率が増加するとリチウムの膜透過速度が増加し、それに対応してコバルトの膜透過速度が減少することが分かる。また、図中の実線及び破線はそれぞれ一価および二価の陽イオンのみが膜を透過すると仮定した場合の計算値であるが、本実験条件範囲ではほぼ電流の収支が成り立っていることが分かる。一方、本実験範囲におけるコバルトに対するリチウムの選択透過係数の値は、いずれの実験点においても 1 よりも高く、このことからコバルトに比べリチウムが選択的に透過したことが分かる。なお、図には示さないがこの結果をモノポーラー型のイオン交換膜を用いた電気透析の結果と比較した結果、モノポーラー型のイオン交換膜の場合は

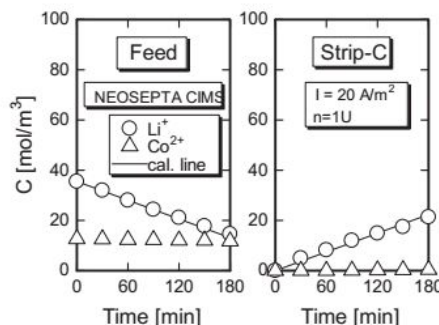


Fig. 4 Separation of Li and Co by electro dialysis using monovalent selective cation-exchange membrane, NEOSEPTA CIMS.

多価のイオンが、またバイポーラー型の一価陽イオン選択性膜の場合は 1 価のイオンが選択的に膜を透過することが明らかとなった。したがって、リチウムを透過させてコバルトと分離を行う場合には一価陽イオン選択性膜が、コバルトを透過させてリチウムと分離を行う場合にはモノポーラー型のイオン交換膜を用いる電気透析が有効であることが示唆された。

4.4 ユニット数 2 における実験結果

次に、処理速度の増加を目的として Fig. 1-c) に示す電気透析のユニットを積層した装置を用いて実験を行った。なお、電気透析の構成は、スタック化する際一部の Strip-C 室と Strip-A 室を共通化して流路数と室数を減少させることも可能であるが、本実験では一部の室を共通化せずに 1U の構成を忠実に繰り返す構成とした。

Fig. 6 に Fig. 4 と同じ条件の下で電気透析を行った場合の、コバルトとリチウムの濃度の経時変化を示す。図より、時間の経過と共に初めリチウムが優先的に膜を透過するが、Feed 室中のコバルトとリチウムの濃度がほぼ等しくなる 120 分過ぎからは、リチウムの他にコバルトも Strip-C 室に透過し始める傾向を示した。また、透過量に関し、Fig. 4 に示したユニット数 1 の結果と比較すると、電流密度が同じにもかかわらずリチウムの透過量は約 2 倍に増加することが観測された。また、2U における実験結果を 1U における実験結果と比較してみると、各イオンの膜透過特性は似ているものの、1U においては 2U に比べて若干 Li の膜透過速度が高く観測された。この原因は定かではないが、1U の場合、Strip-C 室は電極室の隣にあるものの、2U の場合には一部の Strip-C 室のみが電極室の隣にある事から、電極室から透過する陰イオン種の影響を受けたものと考えられる。

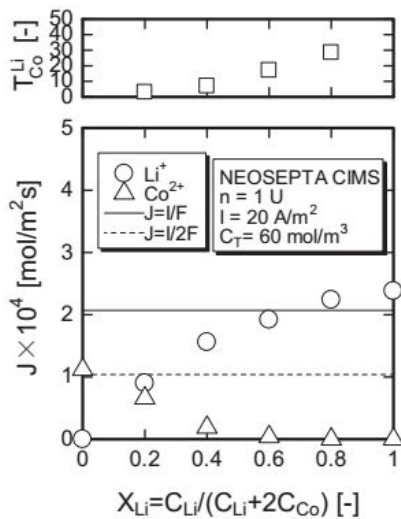


Fig. 5 Effect of equivalent molar fraction on flux and selective permeability coefficient

4.5 種々のバイポーラー膜を用いる電気透析法によるリチウムとコバルトの分離および硝酸の再生

これまでの結果より、1 価陽イオン選択性を付与したバイポーラー膜を用いることでコバルトとリチウムの分離が良好に進行することが明らかとなったが、系内に存在している硝酸イオンを濃縮すると共に水素イオンを供給することで硝酸の再生も可能であることから、電気透析槽内に新たに水解用のバイポーラー膜を設置し、リチウムとコバルトの分離と硝酸の再生に関する実験を行った。Fig. 7 に、セル内の膜配置を示す。図中 a) の様に、Feed 室の両側に存在する Strip 室に水解用のバイポーラー膜を設置し、Li が透過する室に水酸化物イオンが生成することで $Li(OH)$ を得、硝酸イオンが蓄積する Strip 室には水素イオンが生成することで硝酸が再生される。この配置を基本とした 1U をスタック化すると b) に示す 2U のユニットとなる。

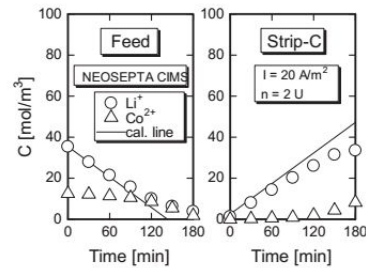
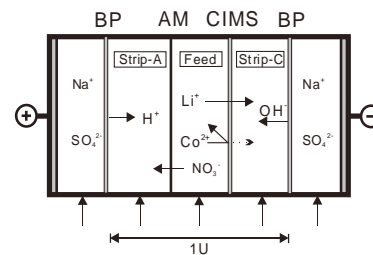
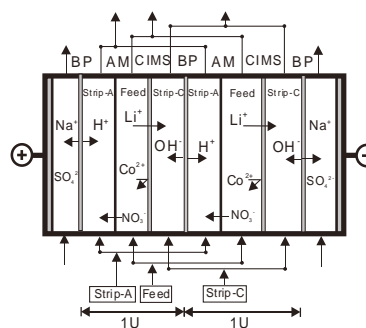


Fig. 6 Time courses of concentrations of ions during electro dialysis with two units



a) CIMS+Bipolar membrane ED (1U)



b) CIMS+Bipolar membrane ED (2U)

Fig. 7 Electro dialysis using bipolar membranes for water splitting, and monovalent ion selective bipolar membrane.

はじめに、水解用バイポーラー膜の水解特性の把握を行った。Fig. 8 に、水解用バイポーラー膜における水素イオンと水酸化物イオンの生成速度に及ぼす電流密度の影響を調べた結果を示す。図より、電流密度の増加に比例して水素イオンおよび水酸化物イオンの生成速度が増加することが分かる。また、図中の実線は電流効率が 100% である場合の生成速度の理論線であるが、実験結果は若干の誤差を伴うもののほぼ一致していることが分かる。

Fig. 9 にユニット数を 2 としてリチウムとコバルト混合溶液の電気透析を行った場合の各室における濃度の経時変化を示す。時間の経過と共にリチウムイオンが陰極室側ストリップ室に透過し、またコバルトがフィード室に残存することで両イオンの分離が達成されていることが分かる。この時、リチウムイオンが蓄積するストリップ室ではバイポーラー膜から水酸化物イオンが生成しアルカリ性を示していることから、この部屋に蓄積するリチウムは水酸化リチウムとして回収されることが分かる。一方、陽極室側のストリップ室には硝酸イオンが透過するとともに、同室ではバイポーラー膜から水素イオンが生成、蓄積することから、硝酸が再生

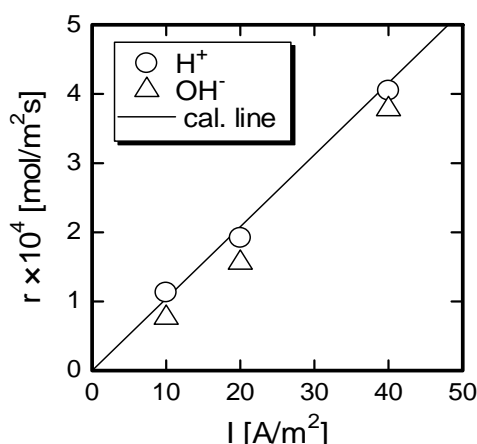


Fig. 8 Relationship between acid and base production rates and current density

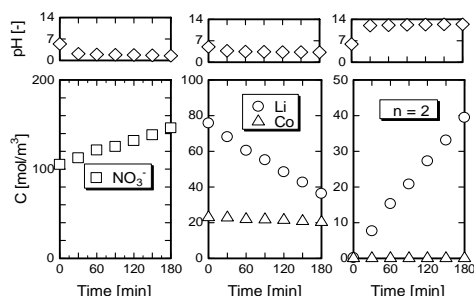


Fig. 9 Time courses for concentrations of ions during electro dialysis having 2 units. Conditions: $C_{Li,F}=75 \text{ mol/m}^3$, $C_{Co,F}=24 \text{ mol/m}^3$, $I=20 \text{ A/m}^2$, $n=2$.

されていることが分かる。

以上の結果から、1 価陽イオン選択性を付与したバイポーラー膜ならびに水解用バイポーラー膜を用いた電気透析法により、硝酸リチウム、硝酸コバルト混合溶液からリチウムとコバルトを分離すると共に硝酸を再生することが可能であることが明らかとなった。また、この手法により、水酸化リチウム、硝酸コバルト、硝酸水溶液を一度に生成することが可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

1 高橋博, 櫻内悦子, 高尾怜美, 1 価陽イオン選択性膜を用いる電気透析におけるリチウムとコバルトの膜透過特性, *Bull. Soc. Sea Wat. Sci. Jpn.*, **71**, p.361-366(2017).

2 高橋博, 東智浩, 菅原祐也, 櫻内悦子, 酸性側 pH ステップを有するバイポーラー膜電気透析の開発, *Bull. Soc. Sea Wat. Sci. Jpn.*, **70**, p.317-323(2016).

[学会発表](計 2 件)

1 高橋博, 櫻内悦子, 瀧澤一将, 1 価陽イオン選択性膜を用いる電気透析によるコバルトとリチウムの分離, 日本イオン交換学会第 32 回研究発表会, (2016/10/27), 大阪

2 櫻内悦子, 高橋博, 1 価イオン選択性膜を用いる電気透析法における Li と Co の膜透過特性, 化学工学会第 47 回秋季大会, (2015/09/10)札幌

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

高橋 博 (TAKAHASHI, Hiroshi)

秋田大学大学院理工学研究科・准教授

研究者番号： 70197169