

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19174

研究課題名(和文)レドックスキャパシタ材料とハイブリッド流動層電極を用いたLi回収

研究課題名(英文)Li recovery with pseudocapacitive electrode in fluidized bed cell

研究代表者

杉本 渉 (Sugimoto, Wataru)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：20313843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではレドックスキャパシタ反応を利用したLi回収技術の概念立証とこの反応を活かした流動層CDI(capacitive de-ionization)を確立することを目的としている。流動層CDIの材料開発と反応解析として、ハーフセルによる多孔質スラリー電極材料と水系電解液中に溶解した酸化還元活性種が共存する環境での電気化学特性を評価した結果、マイクロ細孔に酸化還元活性種が高濃度でトラップされ、高速な電極反応が進行することを見出した。また、LiMn204スラリーを用いた流動層CDI試験の結果、LiMn204微粒子が選択的にLiイオンを吸着することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Liイオン電池の急速な普及にともない、資源の枯渇の危険性が懸念されている。現在、Liは塩湖から主に蒸発やイオン交換により回収されているが、回収に長時間を要することや環境負荷が大きいことが課題である。本研究ではLiイオンを選択的に吸着できるレドックス活性な電極材料を電解液中に分散させ、高効率、急速、大規模回収可能な流動層電解へ展開することを展望している。本課題で得られた知見は、材料化学、物理化学、化学工学的な新規性のみならず、社会的に要望が高い有用資源Liを経済的な方法で回収する技術を提案でき、学術的ならびに工学的にインパクトのある成果である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to establish the concept of lithium recovery using a slurry of pseudocapacitive material for redox flow CDI (capacitive de-ionization). The study consisted of two schemes. The first work package was related to materials development and mechanistic understanding of the proposed concept. The electrochemical properties of a half-cell with a porous electrode slurry in the presence of a redox active species dissolved in the aqueous electrolyte. A new fast reversible process where the active species are trapped in a high concentration in micropores was elucidated. The second work package involved the study of the proposed concept with a slurry flow in a membrane-electrode assembly using LiMn204 slurry, and it was found that LiMn204 fine particles selectively adsorb Li ions.

研究分野：電気化学

キーワード：無機工業化学 セラミックス 化学工学

## 1. 研究開始当初の背景

ハイブリッド車やモバイル端末の電源として急速にリチウムイオン二次電池が普及するに伴い、リチウムイオンの低価格かつ安定的な確保が重要な課題となっている。現在、リチウム回収はイオン交換法が主流であるが、時間がかかることとホスト材料の再利用が困難であることが課題である。リチウム資源として海水中のリチウム回収が注目されているが、高効率かつ選択的なイオン回収技術が望まれている。電気二重層キャパシタの充放電機構を活用した電気化学的な方法 (CDI; Capacitive De-ionization) や水系リチウムイオン二次電池の充放電機構を利用したリチウムイオン回収も検討されているが、副反応による pH 変化や電解効率が低いこと、回収量が電極自身の容量に制約されるため、大規模回収にはやや不向きな面がある。

研究代表者は水系レドックススーパーキャパシタの材料およびデバイス開発研究を通して、高速かつ大容量に  $\text{Li}^+$  が吸着する材料を見出し、この反応は  $\text{Li}$  回収に転用できると考えた。しかしながら、表面反応に頼るため、この特徴を最大限活かすためには、材料面の工夫と合わせて、セルの工夫も必要である。そこで、流動層 CDI (slurry flow CDI) 技術と組み合わせることで、高効率で大規模なリチウムイオン回収を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究ではレドックスキャパシタ反応を利用したリチウム回収技術の概念立証とこの反応を活かした slurry flow CDI を確立することを目的としている。材料系と反応系の 2 つサブテーマを設定し、研究開発を進める。まず、水溶液中で電解質が電気分解しない条件で電気化学的なイオンの吸脱着あるいは挿入脱離反応が高速に (準) 可逆的に進行する大表面積材料系を見出す。そのため、電化液中に電極材料を分散させた系でのレドックス挙動や電気化学吸着特性をハーフセルで評価する。合わせて、酸化物を流動層として用い、電解による slurry flow CDI 性能の向上を図った。

## 3. 研究の方法

### 3.1. レドックスキャパシタ材料開発

三極式セルを使用して電気化学測定を行った。作用極にはグラッシーカーボン電極を用いた。電解質として  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を、レドックス活性種として 4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸 (BQDS) を、炭素材料として活性炭を使用した。2 g/L の濃度になるように活性炭を分散した  $n$  mM BQDS + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  電解液を調製し、BQDS 濃度を  $n = 1, 3, 10, 100$  mM と変化させた。活性炭には平均細孔径が 0.8 nm でありミクロ孔が発達している KOH 賦活活性炭 (MSP-20) または水蒸気賦活活性炭 (YP-50F) を用いた。

### 3.2. Slurry flow CDI による $\text{Li}$ 回収

10 mM の  $\text{LiCl}$  水溶液に、導電性吸着材として、粒子径が 6  $\mu\text{m}$  の活性炭もしくは  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を加え、スラリーとした。NaCl 水溶液でも同様にスラリーを調製した。これらのスラリーを極板間中に流通させ、流通終了後、電気伝導度と pH の変化からイオンの吸着量を求めた。これを開回路実験とする。1 V の電圧を印加する開回路実験においては、同様のスラリーを流通させながら、スラリーの電気伝導度の経時変化を測定した。

## 4. 研究成果

### 4.1. 電解液中の溶解させたレドックス活性種のみクロ細孔への吸着挙動

まず、キャパシタ電極材料を分散させたスラリー電解液中に存在するレドックス活性イオンとの反応性をモデル化するために、次の電気化学反応系を検討した。条件 A は無孔性のグラッシーカーボン電極、条件 B は活性炭薄膜電極、条件 C は活性炭粉末を分散させたグラッシーカーボン電極であり、レドックス活性種として BQDS (4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸) を硫酸中に溶解させた。条件 B は一般的な CDI 条件、条件 C はスラリー電極条件をモデル化している。

条件 A と B では BQDS のレドックスピーク電位差は  $\Delta E = 57$  mV 程度であり、可逆的な 1 電子反応系に特徴的な挙動を示す。一方、条件 C (活性炭粉末を分散させた nM BQDS + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) にて、低濃度の BQDS (1-10 mM) を含む電解液を用いた場合、BQDS のピーク電位差が  $\Delta E = 10$  mV 程度となり、分極が極端に小さいことがわかった (Fig. 1(a))。これは、炭素の表面官能基が酸化還元する場合や、金属表面上の水素吸脱着のような電荷移動速度が極めて速い系に特有な挙動である。高い BQDS 濃度では、条件 A や B と同様な可逆的な 1 電子反応の挙動が観測された (Fig. 1(b))。これらの結果から、低濃度では BQDS が活性炭の細孔内に固定化され、あたかも表面修飾されたかのような特異的な環境となり、電荷移動速度が速まったと考えられる。高濃度の BQDS では、細孔外に存在する BQDS との反応が電流を支配したため、条件 A や B と同じような挙動になったと考えた。この挙動はミクロ孔が発達したほかの活性炭でも観察された。無孔性のグラッシーカーボン (条件 A) では通常可逆的な 1 電子反応が観察されたことと合わせて考えると、レドックス活性分子がミクロ孔中に固定化されことで発現する特異な挙動であると考えるのが妥当である。

もう一点注目すべき結果は、レドックスピークが大きく、反応に伴う電荷量が大きいことであ

る。一般的な炭素材料へレドクス分子をグラフト化して修飾した場合でも、全比静電容量の10%程度にしかならないが、本研究ではミクロ孔中のBQDSが発現する高速レドクス容量(疑似容量)は全容量の50%にまで達する。

これらの結果は次のように電解液に分散した炭素中のミクロ孔を利用した新たな疑似容量的電荷移動反応ととらえることができる。まず、電解液中に溶解したレドクス活性種が溶液中に分散された活性炭に取り込まれ、ミクロ孔中に高濃度で濃縮された活性種が生成する。その後、電極と接した際には、高速レドクス反応を示すことを意味する。このような挙動はこれまでに報告例がなく、本研究での成果は slurry flow CDI の速度論的理解に重要な知見を与えるだけでなく、溶液中に溶解したイオンの高濃度回収に貴重な設計指針の確立に貢献する。

#### 4.2. Slurry flow CDI 試験による選択的リチウム回収

Slurry flow CDI を用いてリチウムの選択的な回収を検討した。負極電解質(アノライト)には活性炭スラリーを用い、正極電解質(カソライト)には、活性炭もしくは  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のスラリーを使用した。まず、2種類のカソライトの吸着試験を開回路の条件で行った。カソライトに活性炭スラリーを使用した場合、ナトリウムイオンとリチウムイオンの両方が吸着することを確認した。一方、カソライトとして  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スラリーを使用した場合、活性炭スラリーと比較してリチウムイオンが多く吸着し、ナトリウムイオンの吸着はほとんど確認できなかった( Table I )。これらのことから、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  微粒子含む電解液を用いることで  $\text{LiCl}$  電解液中から選択的にリチウムイオンが吸着することを確認した。

続いて、電圧印加によるスラリーの電気伝導度の経時変化を評価した。開回路から1Vの電圧を印加すると、アノライトの電気伝導度は大きく変化せず、カソライトの電気伝導度の変化は大きくなった。電気伝導度はカソライト中のリチウムイオン濃度の減少を反映した結果と考えられる。

Table I. 吸着材によるナトリウムとリチウムイオンの吸着量の変化

カソード吸着材	NaCl 初期濃度 (mM)	NaCl濃度 (カソード) (mM)	NaCl濃度 (アノード) (mM)	Na吸着量 (nmol)
活性炭	10.12	9.96	10.02	26
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10.05	10.04	10.04	< 1
カソード吸着材	LiCl 初期濃度 (mM)	LiCl濃度 (カソード) (mM)	LiCl濃度 (アノード) (mM)	Li吸着量 (nmol)
活性炭	10.05	9.78	9.83	45
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10.05	9.65	9.60	85

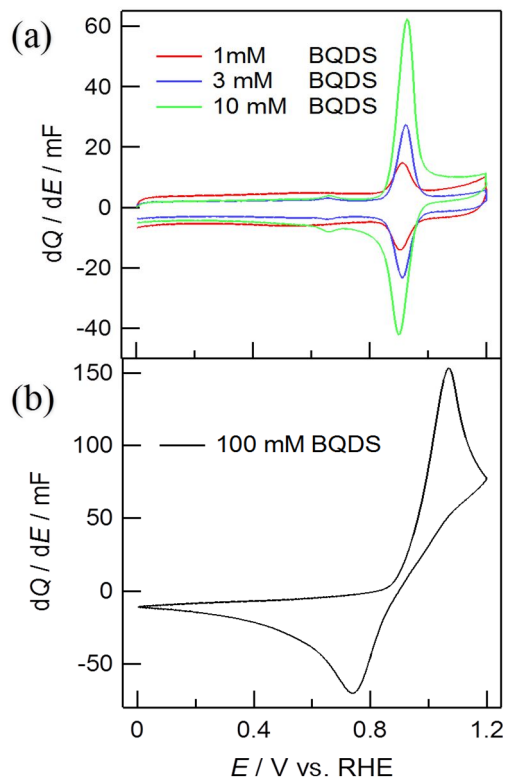


Figure 1. 活性炭を分散した(a) 1~10 mM BQDS, (b) 100 mM BQDS + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  電解液のサイクリックボルタモグラム(走査速度:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ 、活性炭濃度:  $2 \text{ g L}^{-1}$ )

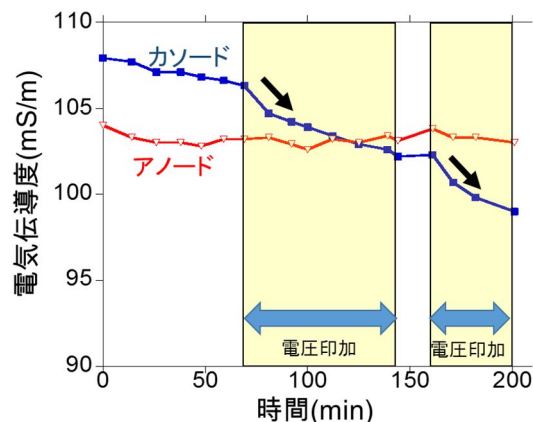


Figure 2. アノードスラリー(活性炭)及びカソードスラリー( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スラリー)の電気伝導度の経時変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西村拓、秋山大樹、藤原直也、多田昌平、菊地隆司
2. 発表標題 フロー電極を用いたリチウム回収に関する研究
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	菊地 隆司  (KIKUCHI Ryuji)  (40325486)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授    (12601)	