

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14285

研究課題名(和文) 使用済リチウムイオン電池からの核融合炉用リチウム資源回収に関する研究

研究課題名(英文) Research and Development of Lithium Recovery from Used Li-ion Batteries for Fusion Reactor

研究代表者

星野 毅 (HOSHINO, Tsuyoshi)

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 ブランケット研究開発部・上席研究員(定常)

研究者番号：80370469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：国際協力にて開発中の新たな発電炉である核融合炉は、トリチウム燃料製造や発電に必要な熱を作り出すリチウムを大量に使用するため、使用済リチウムイオン電池からの新たなリチウム資源回収法に関する研究開発を行った。

リチウム分離膜として最適なイオン伝導体として $\text{Li}_0.29\text{La}_0.57\text{TiO}_3$ を選定し、5Vの電圧を印加することで、リチウムイオン電池の溶解液からリチウムのみを分離回収することに成功した。また、得られたリチウム回収液から核融合炉材料の原料となる高純度炭酸リチウムを生成する手法を探索し結果、リチウム回収液に炭酸ガス(CO_2 ガス)をバブリングする短時間の生成法を確立し、本研究の目標を達成した。

研究成果の概要(英文)： Fusion reactors need deuterium and tritium as their fuel. Since tritium does not exist in nature, it is necessary to produce tritium in a reactor by neutron irradiation of lithium (Li).

I have developed an innovative method for recycling Li from used Li-ion batteries using the Li ionic conductor. Only Li ions in a solution of used Li-ion batteries permeate during electro dialysis; the other ions, including Co, Al, and F, do not permeate the Li ionic conductor. $\text{Li}_0.29\text{La}_0.57\text{TiO}_3$ was selected as the Li ionic conductor, and the applied dialysis voltage was 5 V. The Li recovery ratio increased with electro dialysis time.

After electro dialysis, CO_2 gas was bubbled in the Li recovery water to produce lithium carbonate (Li_2CO_3) as a raw material for Li-ion batteries. This new method for recycling Li-ion batteries shows good energy efficiency and is easily scalable. Thus, this electro dialysis method is suitable for the recovery of Li from used Li-ion batteries.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：核融合炉 トリチウム リチウム 分離回収 電気透析 イオン伝導体

1. 研究開始当初の背景

核融合炉の燃料であるトリチウムは、ブランケット内に装荷されるトリチウム増殖材料（リチウム含有セラミックス）中のリチウム6と中性子との核反応により生産する（図1）。また、この核反応により得られる反応熱にてタービン発電機を回転させることから、リチウム6の役割は大きい。



図1 核融合反応にて発生する中性子とリチウム6との核反応によりトリチウムを生成

しかしながら、リチウムは海外からの100%輸入に頼り、また、必要とするリチウム6は最大で約7.8%(残りはリチウム7)しか存在しない。そこで、核融合炉の定常運転には大量のリチウムが必要であり、使用済リチウムイオン電池からのリチウム回収技術が期待されるが、現状は一部で高価なコバルト Co やニッケル Ni が回収されているのみであり、リチウム資源の国内安定確保には、低コストで回収可能なリチウムイオン電池リサイクル技術が求められている。

特に、近年、電気自動車 (EV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHV)、一部のハイブリッド自動車 (HV) の駆動用電池として必須な、大型リチウムイオン電池の市場が急拡大しており（図2）、その電池の原料となるリチウム価格は、2015年夏の約2倍と急騰しているだけでなく、2025年頃にはリチウム需要急増に対応できず、資源不足に陥る懸念が報告されている。



図2 大型リチウムイオン電池を搭載するプラグインハイブリッド自動車 (PHV)

リチウムは輸入に100%頼っており、日本の産業競争力を高めるためには、独自でリチウム資源を確保する技術開発が必須である。

2. 研究の目的

研究代表者は、内閣府の最先端・次世代研究開発支援プログラムにて、イオン伝導体をリチウム分離膜とした、海水からのリチウム資源回収技術を発案した。そこで、本技術を

発展させ、海水の代わりに、使用済リチウムイオン電池の溶解液を利用する新たな試みを行い、リチウムイオン電池リサイクル技術の確立に必要な基盤技術を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

リチウムのみを選択的に透過する性質を有するリチウムイオン伝導体をリチウム分離膜とし、原液としてはリチウムイオン電池の溶解液(表1)200ml、回収液としては純水200mlを用いた。

表1 リチウムイオン電池の溶解液成分

溶解元素	濃度 (mg/L)
Li	2000~2500
F	200
S	60~70
Al	30
Co	<0.1

イオン伝導体をリチウム分離膜とした資源回収法としては2種類の手法がある。図3のI濃淡電池法は、原液と回収液中のリチウムの濃度差により、原液中のリチウムLiイオンがイオン伝導体を透過し、回収液側へ移動する原理である。外部エネルギーを必要とせず、発電しながらリチウムを回収できる特徴を有するが、電流値はμAオーダーとリチウムの移動速度は遅く、リチウム回収速度の観点では、よりリチウムイオン伝導率の高いイオン伝導体の開発等の課題を有することが明らかになった。

そこで本研究では、図3のII電気透析法により、電力をリチウム移動のドライビングフォースとして利用し、リチウム回収速度の向上を図った。電流値としては、mAオーダーが得られ、リチウムを素早く回収液側へ移動させることに成功した。また、リチウム回収に電力を使用することによるコストアップが懸念されるが、原液中のリチウムのみしか移動せず、且つ電流効率は90%を越えることから、リチウムイオン電池の原料となる炭酸リチウムとして生産する際のコスト試算を行った結果、20%程度のコストアップに留まることから、有望な回収法として選定した。

海水からのリチウム回収では、リチウムイオン伝導体の一つであるNASICON型イオン伝導体を用いた。しかしながら、イオン伝導体表面のリチウムLiサイトがナトリウムNaで置換され、リチウムイオン伝導の妨げとなる表面層が観察された（図4）。本研究にて用いたリチウムイオン電池の溶解液は、表1に示す通り、ナトリウムは含まれていないが、電池の溶解工程で今後ナトリウムが混入する可能性があることから、最適なイオン伝導体を探索した。

その結果、ナトリウム耐久性の観点では、イオン伝導体La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ (LLTO) が優れており、2ヶ月間の長期間使用においても、

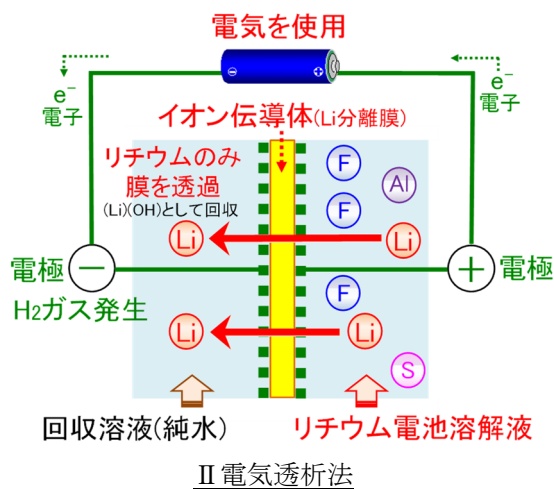
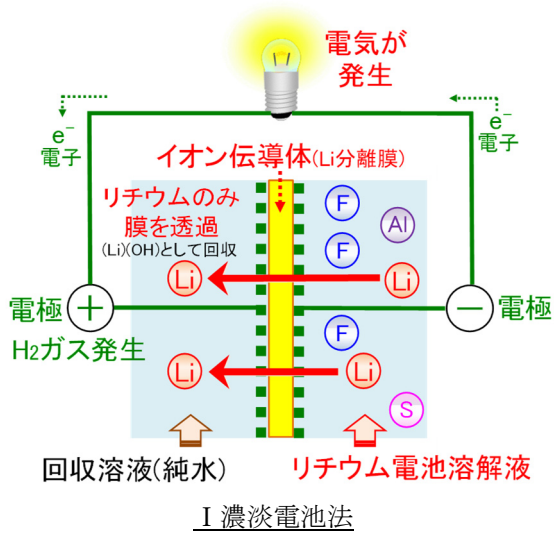


図3 イオン伝導体をリチウム分離膜とした2つのリチウム Li 回収法

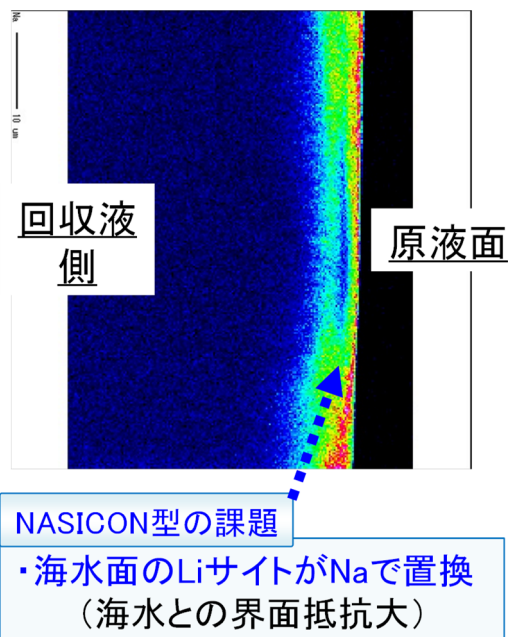


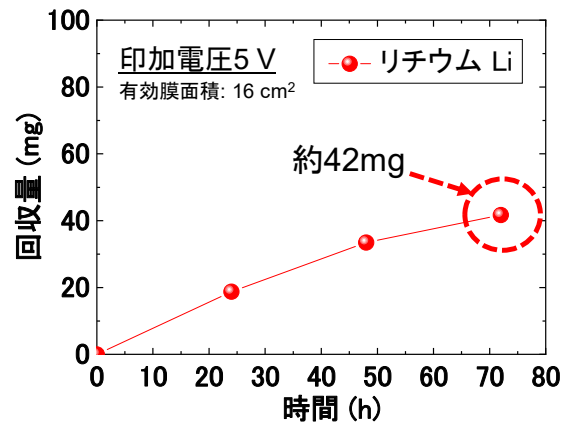
図4 原液として海水を用いた NASICON 型イオン伝導体表面の EPMA による Na 分布の分析結果

イオン伝導体の表面組成は全く変化が無かったことから、本研究にて用いるイオン伝導体として、LLTO を選定した。

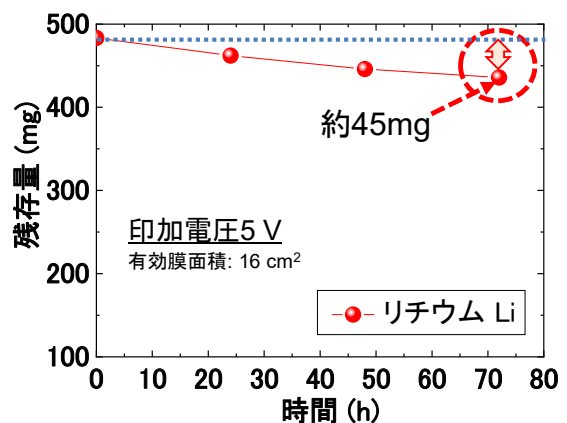
4. 研究成果

リチウムイオン伝導体 LLTO (有効膜面積 16cm^2) に 5V の電圧を印加し、リチウム電池溶解液からのリチウム回収試験を3日間行った。本試験における回収液中に含まれる Li 量を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) にて分析した結果を図5 (a) に示す。リチウム回収量は時間とともに増加し、3日後 (72 時間後) には約 42mg の回収に成功した。リチウムイオン電池溶解液 200ml (原液) 中に含まれるリチウム量は約 483mg であったことから、リチウム回収率は 11.5% となった。また、回収液中の他の元素量も分析を試みたが、すべて分析装置の検出限界値未満であった。

一方、リチウム回収と同時に、原液中に含まれるリチウム量が減少していることを確認するため、原液中に含まれるリチウムの残存量の分析も行った。結果を図5 (b) に示す。試験3日後 (72 時間後) におけるリチウムの減少量は、試験開始前との残存量との差から約 45mg となり、リチウム回収量の 42mg とほぼ一致する結果が得られた。



(a) 回収液中の Li 回収量



(b) 原液中の Li 残存量

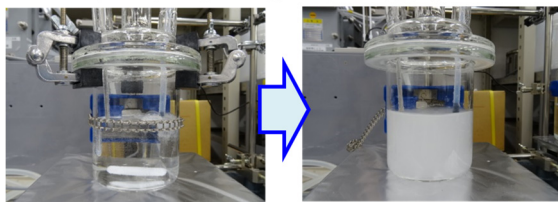
図5 イオン伝導体 LLTO をリチウム分離膜としたリチウム回収試験結果

次に、リチウム回収液からリチウムイオン電池の原料となる炭酸リチウムの生成法に関する検討を行った。従来法では、リチウム回収液と炭酸ナトリウム水溶液との沈殿反応により、炭酸リチウムを生成したが、より安価で容易に生成可能な新たな技術開発を行った。

本研究では、火力発電所等にて大気中に放出されている、排 CO₂ ガスの有効利用に着目した。火力発電所から放出される排 CO₂ ガス濃度は、石炭火力で 20~30%、LNG 火力で数%と、大気中における 0.03% と比較し、大幅に高い値である。また、排 CO₂ ガス量も、最大で 1 時間あたり約 0.2 万トン/時間であり、炭酸リチウムの世界年間生産量である約 20 万トンを精製する際に必要な CO₂ ガスは約 11.9 万トンのため、未反応 CO₂ ガス分を考慮した際でも、十分な量の CO₂ ガスが火力発電所より得られる試算を得た。

リチウム回収液に CO₂ ガスをバブリングし、炭酸リチウムを生成する試験として、大気中の CO₂ 及び純 CO₂ ガスを用い、リチウム回収液からの炭酸リチウム生成を試みた。その結果、リチウム回収液に大気導入をした場合は、炭酸リチウム生成に時間を要するだけでなく、低リチウム回収率であったが (図 6 (a))、純 CO₂ ガスを導入した場合は短時間で高いリチウム回収率(61%)となり、CO₂ ガス濃度が重要であることを明らかにした (図 6 (b))。

リチウム回収液に大気を導入

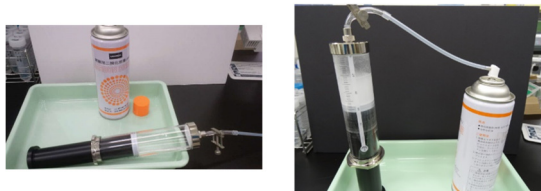


24時間以上の長時間で低回収率

Li回収率: 13%

(a) 大気をバブリング

リチウム回収液に純CO2ガスを導入



短時間で反応、高Li回収率

Li回収率: 61%



炭酸リチウム
粉末

(b) 純 CO₂ ガスをバブリング

図 6 CO₂ ガスを利用した炭酸リチウム生成法

得られた研究成果をもとに実用化を目指した場合、現在、世界で使用している量と等量の炭酸リチウムを精製するだけで、約 20 万トン/年の CO₂ を吸収し、1.8 万台の燃料電池車にリチウム分離回収工程で得られる副産物水素を供給可能であることから、水素社会への波及効果を含めると、より高い CO₂ 削減効果が期待できる。

これらの研究成果により、急増するリチウム資源需要分は海水から確保し、使用済みリチウムイオン電池はリサイクルする、日本独自の新たなリチウム資源循環型社会 (図 7) の実現に必要な、革新的な科学技術イノベーションの創出に挑戦するための基盤技術を得た。

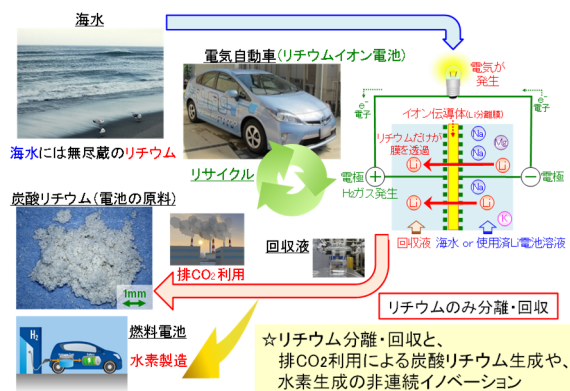


図 7 日本独自の新たなリチウム資源循環型社会

本リチウム資源循環型社会の社会実装には、パイロットプラントによる実用化研究が必要であり、試験規模のスケールアップを計画し、研究成果の国民への還元に努める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① 星野 毅、次世代リチウム資源循環型社会の実現へ - 核融合研究の新たなイノベーション -、ATOMO Σ 日本原子力学会誌 9 月号、査読無、59(9)、2017、16-20

〔学会発表〕 (計 15 件)

① Tsuyoshi Hoshino、Innovative Lithium Recycling Technology from Used Li-ion Batteries using a Lithium Ionic Superconductor、EMN Americas Meetings (招待講演) (国際学会)、2017 年 12 月 4 日~2017 年 12 月 7 日、Orland(USA)

② Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery from Used Li-ion Batteries using Innovative Electrodialysis Method with Lithium Ionic Superconductor、231st ECS MEETING (国際学会)、2017 年 10 月 1 日~2017 年 10 月 6 日、National Harbor(USA)

③ Tsuyoshi Hoshino、Innovative Lithium Recovery Technology from Seawater using a

Lithium Ionic Superconductor Membrane, EMN Meeting on Membranes (招待講演) (国際学会)、2017年4月23日～2017年4月27日、Melbourne(Australia)

④ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery from Used Li-ion Batteries using an Innovative Electrodialysis Method with a Lithium Ionic Superconductor、41st International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)、2017年01月22日～2017年01月27日、Daytona Beach(USA)

⑤ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery using Innovative Electrodialysis Method with Lithium Ionic Superconductor for Recycling of Used Li-ion Batteries、67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2016年08月21日～2016年08月26日、Hague(Netherlands)

⑥ 星野 毅、リチウム資源循環型社会を目指したイオン伝導体による海水からの新分離技術、六ヶ所・核燃料サイクルセミナー(招待講演)、2016年08月05日、六ヶ所(日本)

⑦ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery Technique using an Innovative Electrodialysis Method with a Lithium Ionic Superconductor for Recycling of Used Li-ion Batteries、18th International Meeting on Lithium Batteries (国際学会)、2016年06月19日～2016年06月24日、Chicago(USA)

⑧ 星野 毅、革新的なイオン伝導体を用いた透析法による海水中のリチウム回収技術、第5回 JACI/GSC シンポジウム(招待講演)、2016年06月03日、神戸(日本)

⑨ 星野 毅、排 CO2 利用による革新的リチウム資源回収プロセス研究、第5回新化学技術研究奨励賞(招待講演)、2016年05月27日、東京(日本)

⑩ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Extraction to Advance the Realization of Nuclear Fusion and E-Mobility、Invited Talk at the Karlsruhe Materials Colloquium (招待講演) (国際学会)、2016年04月26日、Karlsruhe(Germany)

⑪ 星野 毅、リチウム資源循環型社会を目指したイオン伝導体による海水からの新分離技術、日本海水学会 海水資源・環境セミナー(招待講演)、2015年11月13日、千葉工業大学(千葉県・習志野市)

⑫ 星野 毅、ゼロ・エミッションを目指した発電する海水からの革新的リチウム資源回収、公益社団法人新化学技術推進協会 エネルギー・資源技術部会エネルギー分科会 講演会(招待講演)、2015年10月23日、新化学技術推進協会(東京都・千代田区)

⑬ Tsuyoshi Hoshino、Development of Lithium Recovery Technique from Seawater by using Innovative Electrodialysis with Lithium Ionic Superconductor、66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2015年10月04日～2015年10月09日、Taipei(Taiwan)

⑭ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery Technique from Seawater by using Innovative Dialysis with Lithium Ionic Superconductor、2nd International Conference on Desalination using Membrane Technology (国際学会)、2015年07月26日～2015年07月29日、Singapore(Singapore)

⑮ Tsuyoshi Hoshino、Lithium Recovery Technique from Seawater by using Innovative Dialysis with a Lithium Ionic Superconductor、EMN Meeting on Droplets 2015(招待講演) (国際学会)、2015年05月08日～2015年05月11日、Phuket(Thailand)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

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
発明者：星野 毅
権利者：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
種類：特許
番号：特願 2016-015423
出願年月日：2016年01月29日
国内外の別：国内

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
発明者：星野 毅
権利者：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
種類：特許
番号：PCT/JP2017/002612
出願年月日：2017年01月26日
国内外の別：外国

○取得状況 (計0件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 毅 (HOSHINO, Tsuyoshi)

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 ブランケット研究
開発部・上席研究員 (定常)

研究者番号：80370469