

高効率リチウム資源回収技術の創成

Development of high-efficiency lithium resource recovery technology



佐々木 一哉
Kazuya Sasaki

弘前大学大学院理工学研究科
教授
Professor, Graduate School of
Science and Technology,
Hiroshima University

研究の目的、背景

Purpose and Background of the Research

リチウムイオン電池 (LIBs) は、スマートフォンやPC、ハイブリッドカーや電気自動車、配送や観測の為にドローン、風力発電や太陽光発電などの不安定な自然エネルギー普及に不可欠なスマートグリッドなどのエネルギー貯蔵用として使用量が急増している。LIBsの為に、安価で安定なリチウム資源 (Li) の供給は持続可能なエネルギー社会の重要な課題である。以前は、Liの大半は南米の塩湖かん水から安定に低価格で供給されていた。しかし、近年の需要の急増に対応するため、特定国の企業が所有する鉱山からの供給依存度とともに、Li価格の急騰と寡占が顕在化した問題となってきた。大量の使用済みLIBsを経済的かつ低環境負荷で処分する技術も必要である。Liを無尽蔵に含む海水、地下水、あるいは使用済みLIBsから、低コスト・低環境負荷でLiを回収できれば、これらの問題は解決する。

原理的には、電気透析は、高エネルギー効率、自動化された連続処理、および低環境負荷でLi⁺を回収できる。100%の高純度Liの回収も可能である。副反応で高純度な水素ガス (H₂) と酸素ガス (O₂) も生成する。前者は水素を二次エネルギーキャリアとする社会、後者はガスタービンの酸素富化燃焼による大気汚染減少に貢献する。我々は、先行研究により実際に電気透析でLi回収が可能だと実証した。本研究では、電気透析による高性能Li回収機構、および適切な装置構造と運転方法を解明する。

Lithium-ion batteries (LIBs) as smartphones and PCs, hybrid cars and electric vehicles, drones for delivery and observation, and energy storage devices for smart grid, which is indispensable for popularization of sustainable natural energy such as wind power and solar power, is rapidly increasing year by year. The low cost and stable supply of lithium resources (Li) for LIBs is an important issue for a sustainable society. Previously, most of Li was stably supplied at low prices from brines in South America. However, in order to respond to the rapid increase in demand in recent years, the dependence on supply from mines owned by

companies in specific countries, as well as the sharp rise in Li prices and oligopoly have become a problem. There is also a need for technology to dispose of large amounts of spent LIBs economically and with a low environmental impact. If Li can be recovered from seawater containing inexhaustible Li, groundwater, or spent LIBs at low cost and low environmental load, these issues will be solved.

In principle, electrodialysis can recover Li⁺ with high energy efficiency, automated continuous processing, and low environmental load. It is also possible to recover 100% high-purity Li. High-purity hydrogen gas (H₂) and oxygen gas (O₂) are also produced by side reactions. The former contributes to a society in which hydrogen is used as a secondary energy carrier, and the latter contributes to the reduction of air pollution due to oxygen-enriched combustion of gas turbines. We have demonstrated that Li recovery is actually possible with electrodialysis in previous studies.

This study elucidates the high-performance Li recovery mechanism by electrodialysis, and the appropriate device structure and operation method.

研究成果

Research Results

(a) 高性能メカニズムの解明

電気透析装置の基本構成である1電源2電極式セルを用いて、エネルギー収支と律速過程を検討した。エネルギー収支は、素反応ごとに測定した過電圧をもとに算出した。その結果、Li水溶液からのLi回収では、入力エネルギーの大半はH₂とO₂の生成ギブズエネルギーとして消費され、ついで、溶液中のイオン拡散や電解質へのLi⁺の溶解/溶出反応に伴うエネルギー損失だと判明した (図1)。また、素反応ごとのインピーダンスを交流インピーダンス法で測定し、時定数を算出することで律速過程を特定した。その結果、電解質の一次側表面へのLi⁺の拡散吸着過程と判明した。連続的長時間電気透析の実施により電解質の二次側表面近傍のLi⁺拡散インピーダンスと反応インピーダンスが減少し、その結果としてLi回収速度が増大する現象が確認された (図2)。詳細な評価結果を総合し、これらの現象が電解質中に生じるLi⁺濃度の偏在に起因すると推定された。

(b) 適切な装置構造と運転方法の構築

上述の知見に加え、運転条件に関する系統的な検討が行われた。その結果、電解質には電子伝導が発現しない範囲の最大電圧の印加、および溶液攪拌や他の電気化学的手法による溶液中のイオン拡散と電解質表面上のLi⁺吸着量の制御が、エネルギー収支の向上とLi回収速度の向上に有効であることを見出した。電源と電極を増やした新たな装置システムを検討して、これらの知見を検証中である。

(a) Elucidation of high-performance mechanism

The energy balance and rate-determining process were investigated using a 1-power supply 2-electrodes cell, which is the basic configuration of an electrodialysis machine. The energy balance was calculated based on the overvoltage measured for each elementary reaction. As a result, it was found that, in Li recovery from Li aqueous solution, most of the input energy is consumed as Gibbs energies for H_2 and O_2 formation, followed by energy loss due to ion diffusion in the solution and Li^+ dissolution/elution reaction in the electrolyte (Fig. 1). In addition, the impedance of each elementary reaction was measured by the AC impedance method, and the time constant was calculated to identify the rate-determining process. As a result, it was found that the process was the diffusion adsorption process of Li^+ on the primary surface of the electrolyte. It was confirmed that the Li^+ diffusion impedance and reaction impedance near the secondary surface of the electrolyte decreased and the Li recovery rate increased due to continuous long-term electrodialysis (Fig. 2). Based on the detailed evaluation results, it was estimated that these phenomena were caused by the uneven distribution of Li^+ concentration generated in the electrolyte. In addition to the above findings, a systematic study of operating conditions was performed. As a result, applying the maximum voltage to the electrolyte within the range where electron conduction does not occur, controlling the ion diffusion in the solution and the amount of Li^+ adsorption on the electrolyte surface by solution stirring or other electrochemical methods improve the energy balance and rate of the Li recovery. We are investigating a new device system with more power supplies and electrodes and are verifying these findings.

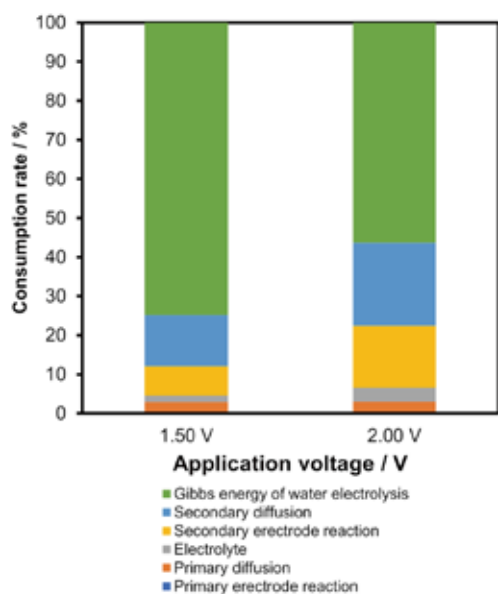


図1. 2.00 V. (1.50Vと2.00Vを印加した場合のLi電気透析のエネルギーバランス)

Fig. 1 Distribution of energy consumption in Lielectrodialysis at applied voltages of 1.50 V and 2.00V.

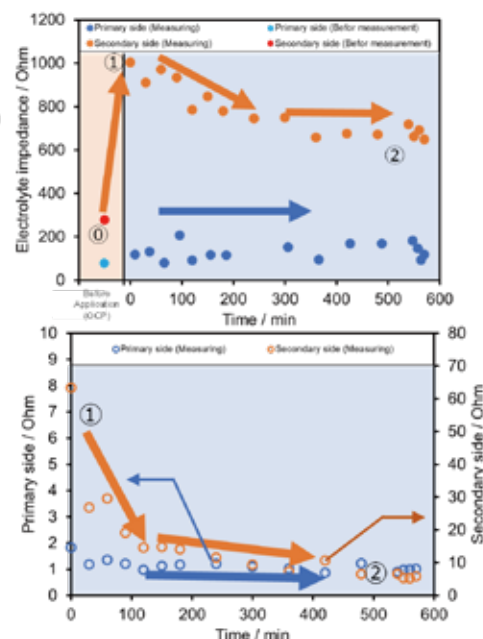
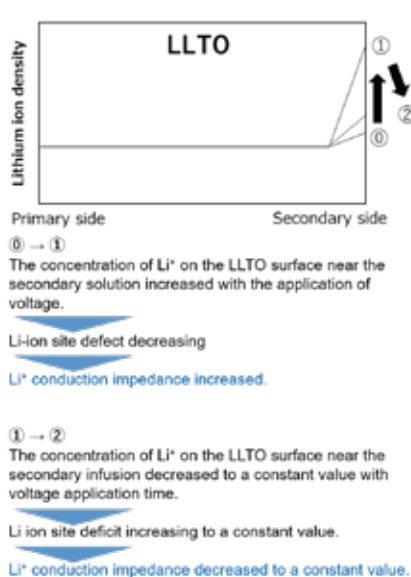


図2. (連続電圧印加により生じる変化; (a) LLTO電解質中のLiイオンサイトの空孔濃度と Li^+ 導電率の変化、(b)電解質の一次側と二次側の表面近傍のイオン伝導抵抗の変化、(c)一次側と二次側の電極反応抵抗の変化)

Fig. 2 Changes caused by continuous voltage application;
(a) Changes in Li-ion site defect concentration and Li^+ conductivity in LLTO electrolyte,
(b) Changes in ionic conduction resistance near the surface of the primary and secondary sides of the electrolyte,
(c) Changes in electrode reaction resistance on the primary and secondary sides.

今後の展望 Future Prospects

- (a) これまでの結果を検証する多面的な検討を行う。
 - (b) 知見を整理し学術論文を発表する。
 - (c) 理想的な構造の装置を設計し、実証する。
 - (d) 海水やLIBs回収液を用いる、社会実装を検討する。
- (a) Conduct a multifaceted study to verify the results so far.
 - (b) Organize findings and publish academic papers.
 - (c) Design and demonstrate a device with an ideal structure.
 - (d) Consider social implementation using seawater and LIBs recovery solution.

主な研究資金(直接経費) Main Research Funding (Direct Costs)

弘前大学次世代機関研究 2019年度～2020年度 4,000,000円
JSPS科研費 JP19H02639 2019年度～2020年度 9,900,000円
公益財団法人高橋産業経済研究財団研究助成金 2018年度～2019年度 4,000,000円

Hirosaki University Institutional Research Grant for Future Innovation FY2019-2020 4,000,000yen
JSPS KAKENHI JP19H02639 FY2019-2020 9,900,000yen
Takahashi Industrial and Economic Research Foundation FY2018-2019 4,000,000yen