

# イオン伝導体リチウム分離法LiSMICによる使用済LIBからの 超高純度リチウム回収技術

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構  
量子エネルギー部門 六ヶ所研究所 ブランケット研究開発部 増殖機能材料開発グループ

星野 毅

## Ultra-pure Lithium Extraction Technology from Used LIB by Li Separation Method by Ionic Conductor: LiSMIC

Tsuyoshi Hoshino

Breeding Functional Materials Development Group, Department of Blanket Systems Research, Rokkasho Fusion Institute, Fusion Energy Directorate, National Institutes for Quantum Science and Technology

### 1. はじめに

走行時にCO<sub>2</sub>を排出しないEVの普及は、2050年カーボンニュートラルに向けた重要施策の一つと考えられている。EVは大型のリチウムイオン電池（LIB）を使用するため、その原料であるリチウムの安定供給が必要不可欠である。しかしながら、我が国はリチウムの確保を輸入に頼っているため、EVの普及によってリチウムの需要が世界的に急増することにより、確保が困難になっていくことが予想される。今後の日本における需要予測を行ったところ、現状のままでは、2027～2030年頃までに需要の急増に対応できず、需給バランスが崩れるという試算結果が得られた（図1）。

リチウムを輸入に頼らずに安定確保するためには、使用済の車載用LIBのリサイクルが最も有力な手法である。しかしながら、既存技術を用いた車載用LIBのリサイクルは高コストであるため、現在のところリチウムは回収されていない。そのため、リチウムのリサイクルの実現には、事業採算性を有するコストを実現できる新たな技術が必要である。その新たなリチウム回収技術として、イオン伝導体をリチウム分離膜とすることに着目し、様々なリチウム含有溶液からリチウムのみを超高純度で安価に回収可能な世界初の手法である「イオン伝導体リチウム分離法」(Lithium Separation Method by Ionic Conductor: LiSMIC<sup>1)</sup>)を提案した。

### 2. イオン伝導体リチウム分離法 LiSMIC

LiSMICの基本概念を、図2に示す。リチウム含有溶液（海水や使用済リチウムイオン電池溶解液等）と回収溶液（純水）の間は、イオン伝導体のセラミックス板をリチウム分離膜として用いて隔離し、このイオン伝導体の両端に電

〒039-3212  
青森県上北郡六ヶ所村尾駮表館2-166  
TEL 0175-71-6703  
FAX 0175-71-6602  
E-mail: hoshino.tsuyoshi@qst.go.jp

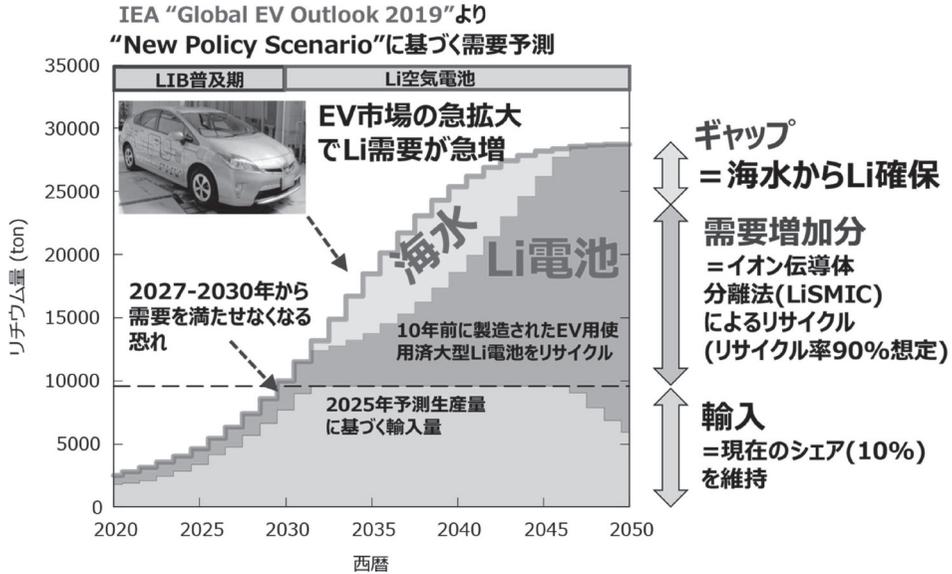


図1 急拡大するリチウム需要予測  
 IEA（国際エネルギー機関）が発行した Global EV Outlook 2019 より日本の国内需要を試算

圧を印加することによって、リチウムイオンの移動に駆動力が加わり、リチウムを回収する技術である。

イオン伝導体としては、水溶液に対する耐久性が高い  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$  (LLT) をリチウム分離膜として用いてきたが、高いイオン伝導率にもかかわらず予想されるようなリチウム回収速度が得られていなかった。今後需要が高まるEVで使用されたLIBのリサイクルを産業として成立させるためには、使用済LIBから抽出されたリチウムを含む溶液からのリチウム回収速度を更に高速化することが不可欠である。そのため、イオン伝導体のリチウム回収速度性能を、数 mg/時とこれまでに開発した膜より100倍以上速い回収速度を持つよう改良し、大量のリチウム回収に適用できるようにする必要があった。

そこで、リチウム含有原液の液性に着目し、これまで使用した中性原液においては溶液中に存在する水素イオンがイオン伝導体表面に吸着し、溶液中のリチウムイオンが透過することを阻害していると考えた。解決策として原液をアルカリ性にして水素イオンを減らした結果、回

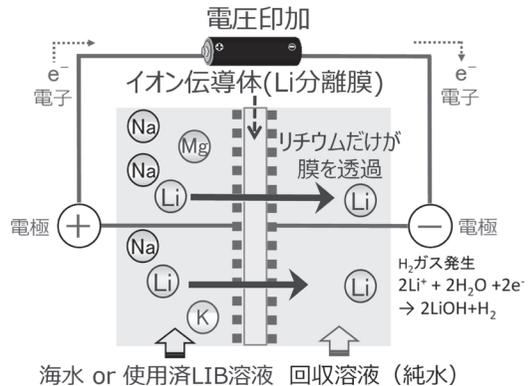


図2 イオン伝導体リチウム分離法 LiSMIC の基本概念図

収速度が140倍向上することを見出した。

また、リチウムイオンがイオン伝導体表面に多く存在すれば、リチウム回収速度の向上が期待できると考えた。そこで、LLTの表面のみを塩酸に浸漬し、イオン伝導体中に存在するリチウムを水素(H)で置換する表面改質を行うことで、LLTの表面のHと溶液中のリチウムイオンの交換反応を促進させる状況を作り出し、リチウムイオン吸着性能を発現させることに成功した(図3)。

このリチウム吸着性能によってリチウム回収

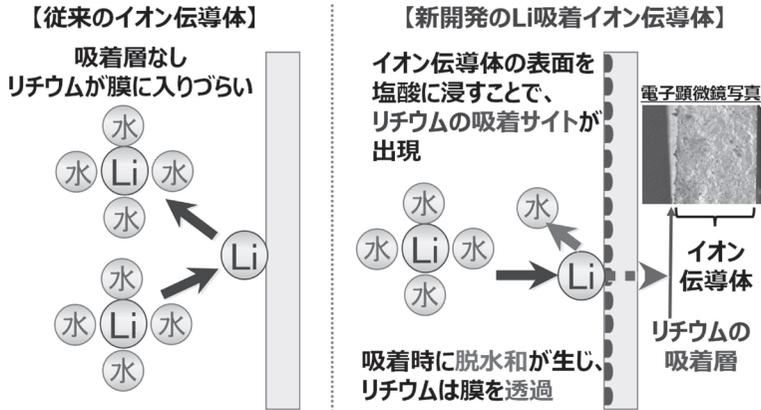


図3 リチウム回収量を飛躍的に向上させる表面リチウム吸着イオン伝導体

速度は更に 1.43 倍向上し、従来のイオン伝導体を中性原液にて用いた場合のリチウム回収速度の約 200 倍となる 1.8 mg/時 にまで向上させることを達成した (図 4)。

### 3. LiSMIC による使用済 LIB リサイクル

従来技術を用いた車載用 LIB のリサイクルは高コストであるため、リチウムのリサイクルの実現には、事業採算性を有するコストを実現できる新たな技術が必要である (図 5)。

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

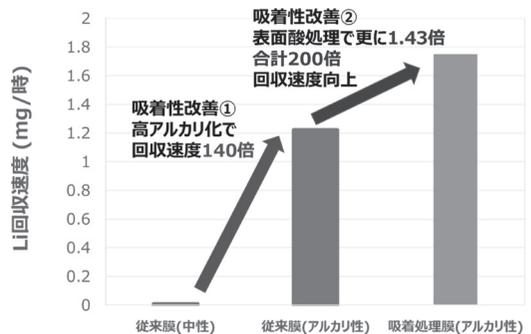


図4 リチウム含有容液 (リチウム濃度 700ppm) からのリチウム回収試験にて平均回収速度が約 200 倍向上

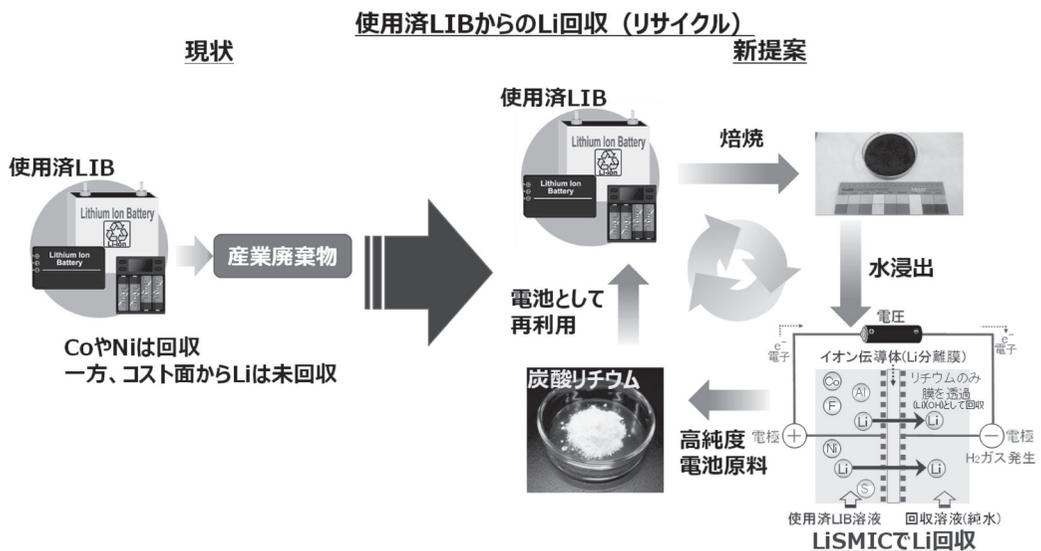


図5 使用済 LIB からのリチウム回収の現状及び新提案

では LiSMIC の早期社会実装を目指し、「超高純度リチウム資源循環アライアンス」を設立し、LiSMIC による使用済 LIB のリサイクルの実現 (図6) を目指してきた。この LiSMIC が事業採算性を有するリチウム回収技術であることを確認するため、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構の委託事業「イオン伝導体分離法による使用済 LIB からの高純度原料生成に関するコスト実証試験」において、LiSMIC 装置のスケールアップを通じて使用済の車載用 LIB のリサイクルのコスト実証を試みた。

これまでの試験では、イオン伝導体を1枚用いた小型装置におけるリチウム回収についてデータ取得を行ってきたが、コスト実証を行う

には装置をスケールアップし、よりリチウム回収プラントの実操業形態に近づける必要がある。そこで、イオン伝導体を20枚装荷でき、長期間の試験中、高度に印加電圧、温度及び流速等の制御が可能なプラント設計検討用リチウム回収装置 (図7) を新たに開発した。

使用済車載用 LIB を加熱処理 (焙焼) して得られた電池灰 (ブラックパウダー) を水に浸すことによって、リチウムを含んだ溶液 (水浸出液) を得ることが出来る。LiSMIC では原液をアルカリ性にする必要があるため、水酸化ナトリウムを添加して pH を 13 以上に調整した水浸出液 50L を原液に用いた。プラント設計検討用リチウム回収装置に表面リチウム吸着処理を施

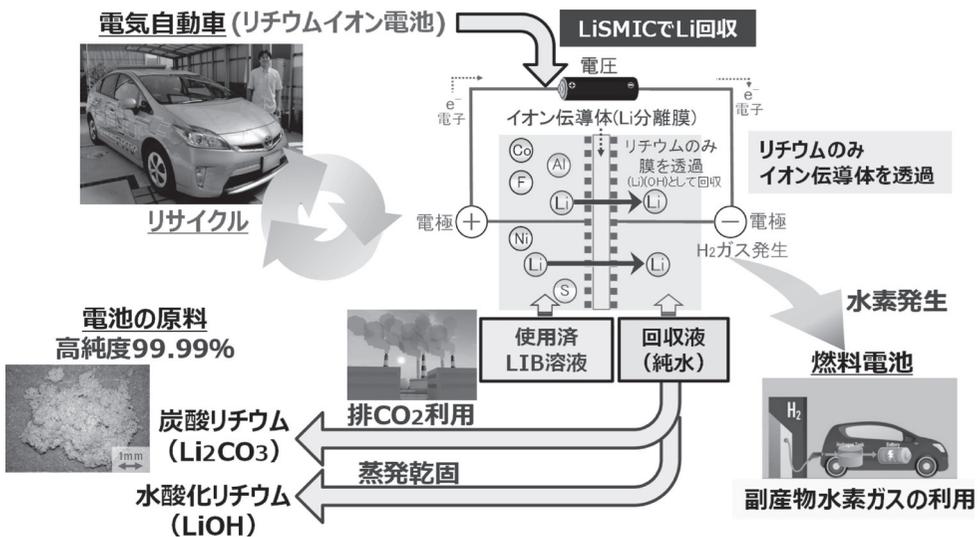


図6 LiSMIC による LIB リサイクル

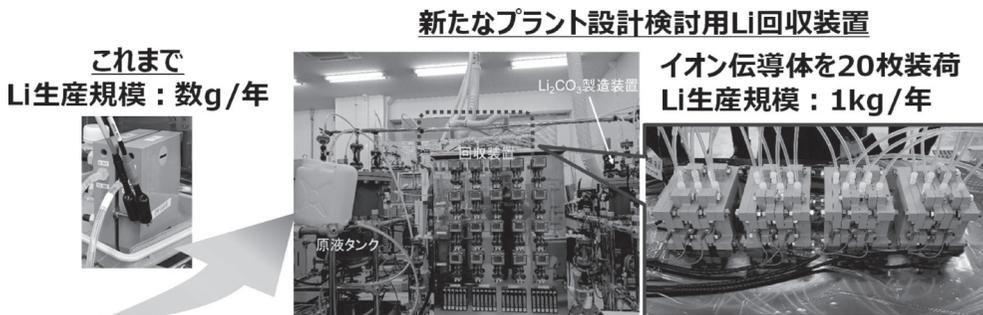


図7 新たに開発したプラント設計検討用リチウム回収装置

した5cm角のイオン伝導体LLT20枚を装荷し、最適条件でリチウム回収試験を実施したところ、14日間で原液に含まれているリチウム約30gの8割を回収することに成功した。このリチウム回収速度は、表面Li吸着処理を施していないLLTにて同じ試験を行った場合の約13倍に相当しており、表面リチウム吸着処理が水浸出液からのリチウム回収に非常に有効であることが明らかにした。

上記の実験結果に基づき、電池原料となる水酸化リチウムを、2025年に廃EV等から回収可能なリチウム量に相当する年間2,000tを使用済LIB水浸出液から製造した場合のコストを試算したところ、輸入価格（2020年度貿易統計輸入価格平均1,287円/kg）を下回るコストとなった。さらに、水浸出液のリチウム濃度をブラックパウダー中のリチウムが水浸出液に溶ける最大リチウム濃度まで高めることによって、輸入価格の半分以下の製造原価で回収できることがわかった（図8）。加えて、本技術で得られ

るリチウムは輸入で得られるものよりも超高純度（99.99%）であるという原理的な優位性も有している。また、EVには製造時のCO<sub>2</sub>排出が決して少なくないという課題があるが、本技術は低CO<sub>2</sub>排出技術であるだけでなく、排CO<sub>2</sub>ガスを用いて電池原料となる炭酸リチウムを直接製造することが可能であることから、製造からリサイクルまでに排出するCO<sub>2</sub>をゼロにすることが求められるライフサイクルアセスメントCO<sub>2</sub>ゼロにも貢献できる。

#### 4. おわりに

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構では、LiSMICの早期社会実装及びカーボンニュートラルに貢献する新ベンチャーを2023年春に起業する計画を立案している。新ベンチャーはまず日本の輸入先である南米の塩湖のかん水からのリチウム回収へのLiSMICの社会実装を行い、その後、使用済LIBのリサイクルによるリチウム資源循環へと展開し、最終的に

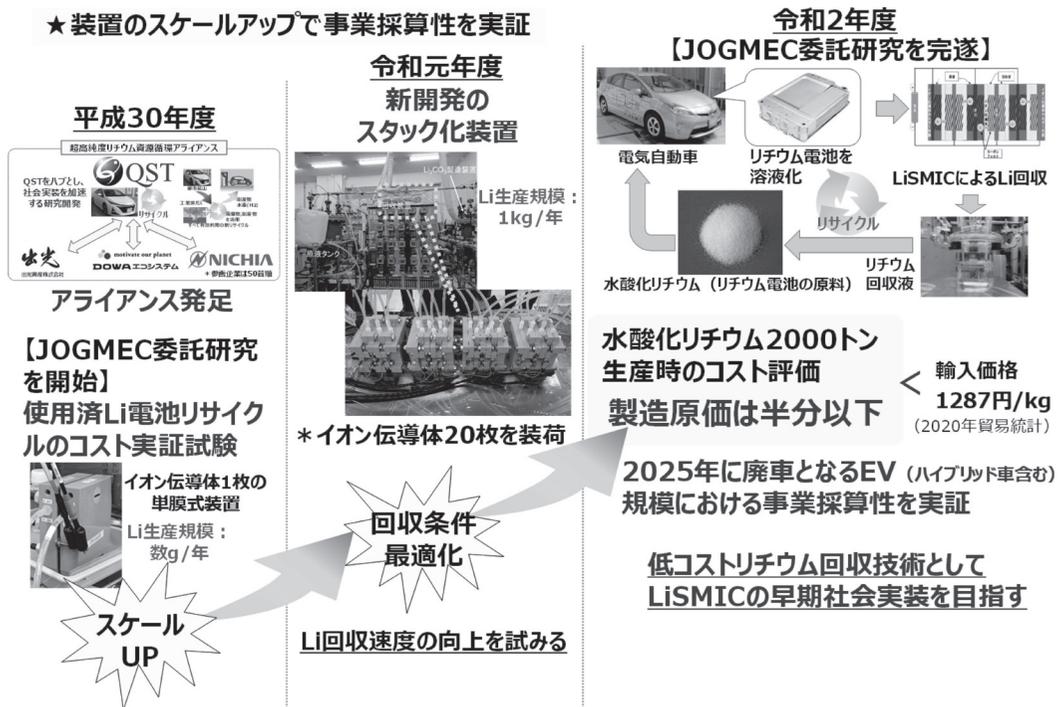


図8 プラント設計検討用リチウム回収装置による使用済LIBリサイクル試験結果

はほぼ無尽蔵のリチウムが含まれる海水からのリチウム回収の実用化も目指す。海水からのリチウム回収については、海水中のリチウム濃度が極めて低いため、塩湖かん水や使用済 LIB からのリチウム回収より技術的なハードルは高くなる。しかしながら、LiSMIC の研究はまだ始まったばかりであり、イオン伝導体の改良を試みることで、実現性は十分高いと考えている。また、LiSMIC は水の電気分解を行いながらリチウムを回収する技術で、そのバイプロダクトである水素を利用した水素エネルギー発電所等、新たな産業を興し、持続的社會を構築可能な、未来永劫の LiSMIC プラント整備を最終ゴールとしてイメージしている (図 9)。

#### 参考文献

- 1) T. Hoshino, Desalination, 359, 359, pp. 59-63, (2015).

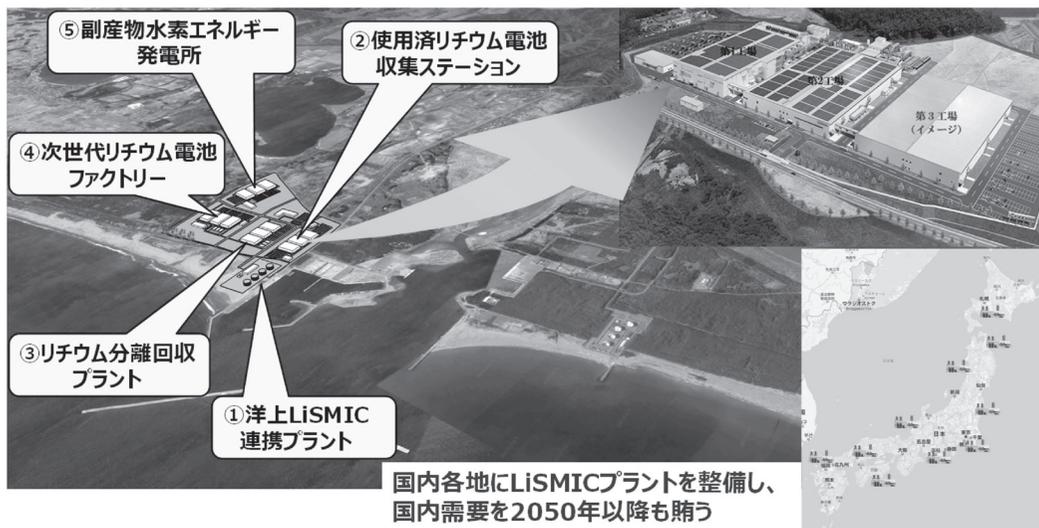


図 9 未来永劫のリチウム資源循環に向けた LiSMIC プラント整備イメージ