

《様式B》

研究テーマ 「海水からリチウム資源を回収するためのリチウムイオン伝導性セラミックス材料の開発」

研究責任者 所属機関名 静岡理科大学
官職又は役職 講師
氏 名 東城 友都 メールアドレス tojo.tomohiro@sist.ac.jp
共同研究者 所属機関名
官職又は役職
氏 名

(令和2年度募集) 第33回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1,000字程度)
※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

持続可能な開発目標 (SDGs) のうち、脱石油・省エネルギー社会の構築や地球温暖化等の環境対策に向けて、電気自動車の本格的普及に向けた取り組みが国内外で進められている。しかし、電気自動車に搭載されているリチウムイオン電池や電動モーター等の構成材料には、希少なリチウムが使用されており、この資源制約を克服する技術開発が重要な課題である。

海外のリチウム原料の生産方法として、塩湖かん水の天日干しによる結晶化回収や多孔質材料による吸着回収が一般的であるが、リチウム回収に長期間を要する。かん水以外に、海水にもリチウムが含まれているが、他のミネラル成分の含有量が圧倒的に多く、現行技術ではリチウムの効率的な分離・回収が困難である。

本研究では、海水に含まれるリチウムのみを分離・回収するために、全固体リチウムイオン電池 (ASLIB) に用いられる固体電解質に着目した。ASLIB の固体電解質は、理論上、リチウムイオンの輸率が 100%であるため、固体電解質を介して、海水中のリチウムイオンのみを別の溶液に移すことができるはずである。一方、ASLIB の固体電解質について、大気中における構造安定性に関する研究報告はあるものの、本研究の用途のような水や海水等に対する構造安定性や耐食性の知見は乏しい。そこで本研究では、固体電解質の耐水性の評価を行い、リチウムイオン回収に関する基礎検討を行なった。当該固体電解質として、これまで作製・評価の実績

のある立方晶系 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) を採用した。

焼結して作製した LLZ の結晶構造中には、大気酸化による異相が僅かに確認されたが、ほぼ単相であることが確認された。しかし、結晶系には変化がなかったため、立方晶系 LLZ を用いて、水中およびリチウム含水溶液中における構造安定性を評価した。含浸によって、異相が形成されたため、水中における構造安定性は低いことが示唆された。しかし、主相の結晶構造としては立方晶系を維持したため、今回の試料を用いて、リチウムイオン回収に関する基礎検討を行なった。リチウム回収溶液（蒸留水）とリチウム含水溶液（0.1 mol/L LiCl 水溶液）の間仕切りに LLZ フィルターを用いて、リチウムイオン回収を行なったところ、外部回路には 20-38 μA の電流が流れ、24 時間後、約 0.20 mg のリチウム源を回収できた。このことから、リチウムイオン回収用フィルターとして機能することが明らかとなった。一方で、リチウム含水溶液からのリチウム回収率（乾固重量比率）は低く、0.090% 程度であったため、今後、LLZ フィルターの薄膜化・大面積化によりイオン流の通過量を増加させることが課題である。

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

2. 1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の作製

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) を作製するために、水酸化リチウム・一水和物、水酸化ランタン、酸化ジルコニウムを化学量論比で混合した。このとき、焼成時におけるリチウム源の揮発量を考慮し、水酸化リチウム・一水和物を 10%過剰とした。上記試薬を混合した粉末を $\phi 15$ mm の金属治具に入れた。そして、約 1 トンの圧力で加圧成型した。成型した錠剤を 900°C 、6 時間で仮焼し、室温になってから錠剤を取り出した。その錠剤を粉砕してから、改めて錠剤化し、 1150°C 、15 時間で焼結した。

2. 2 作製試料の構造解析

仮焼および焼結した試料の構造解析を行なった。Fig. 1(a)に仮焼粉、(b)に焼結粉の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。同一の観察倍率の SEM 像観察から、焼結処理を施すことで、仮焼時よりも原料が熔融し、粒子同士が融着していることが確認された。また、Fig. 1(c)のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) から、アルミニウムが検出された。仮焼・焼結時にアルミナるつぼを用いたことにより、粒子表面、または結晶構造内にアルミニウムが混入したことが考えられた。

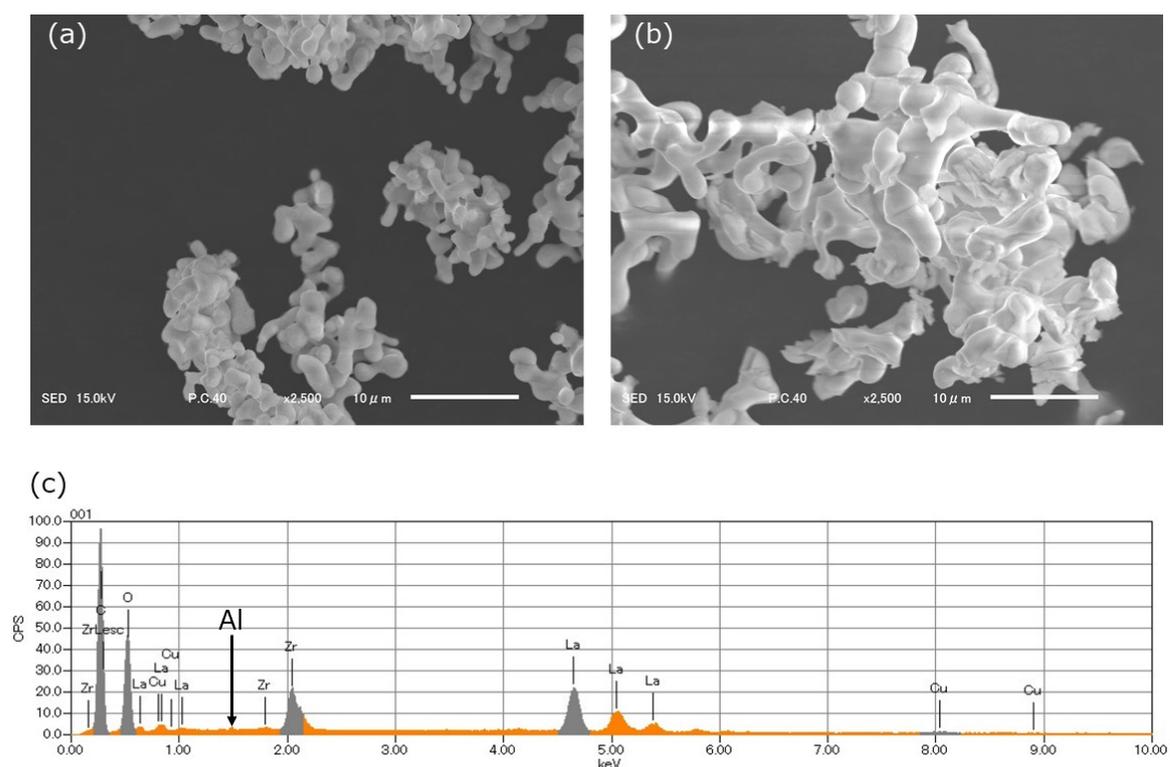


Fig. 1 (a) LLZ 仮焼粉の SEM 像, (b) LLZ 焼結粉の SEM 像, (c) LLZ 仮焼粉の EDX スペクトル

上記試料について、X線回折（XRD）パターン測定・解析を行なったところ、Fig. 2に示すように、仮焼紛のXRDパターンは、PDFカードとほぼ一致した。焼結紛のXRDパターンには、大気酸化による異相がわずかに観測されたが、目的の立方晶系の結晶構造であることが確認された。また、焼結紛のXRDパターンにおいて、LLZ由来のピークがシフトしたり分裂したりしていないため、EDXで検出されたアルミニウムが、焼結時にLLZと固溶体を形成せずに、不純物相として存在していることが示唆された。

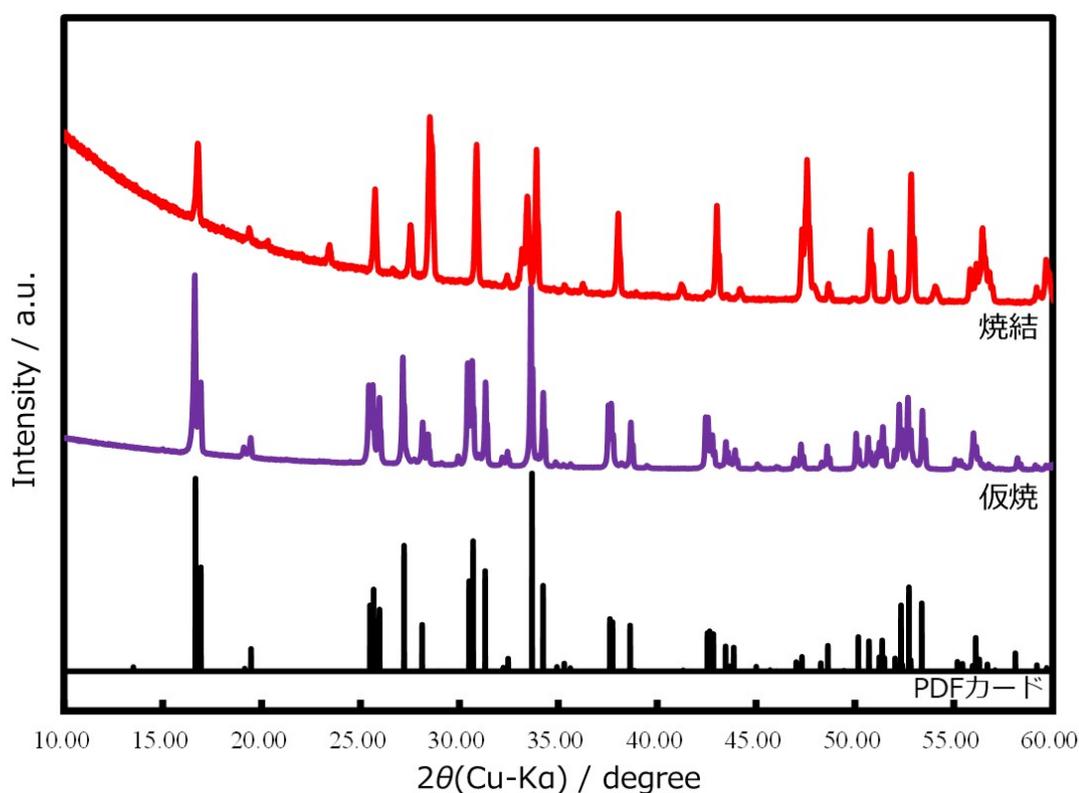


Fig. 2 LLZ 仮焼紛と焼結紛の XRD パターン

2. 3 作製試料の含浸と構造解析

錠剤化した LLZ について、蒸留水中で 1 週間含浸させたのち、80°C の恒温槽で一昼夜乾燥させた。乾燥させた錠剤を粉碎し、2. 2 節と同様に XRD パターンの測定を行なった。

Fig. 3 に示すように、含浸・乾燥後の XRD パターンにおいて、*マークで示す異相が出現した。含浸溶液を蒸留水からリチウム含水溶液 (0.1 mol/L LiCl 水溶液) に変更した場合も同様の異相ピークが観測された。観測された異相について、

構成元素や結晶構造を同定できていないが、結晶構造の構成元素の溶出や、この水酸化物ないし酸化物の形成等が起きていることが示唆される。

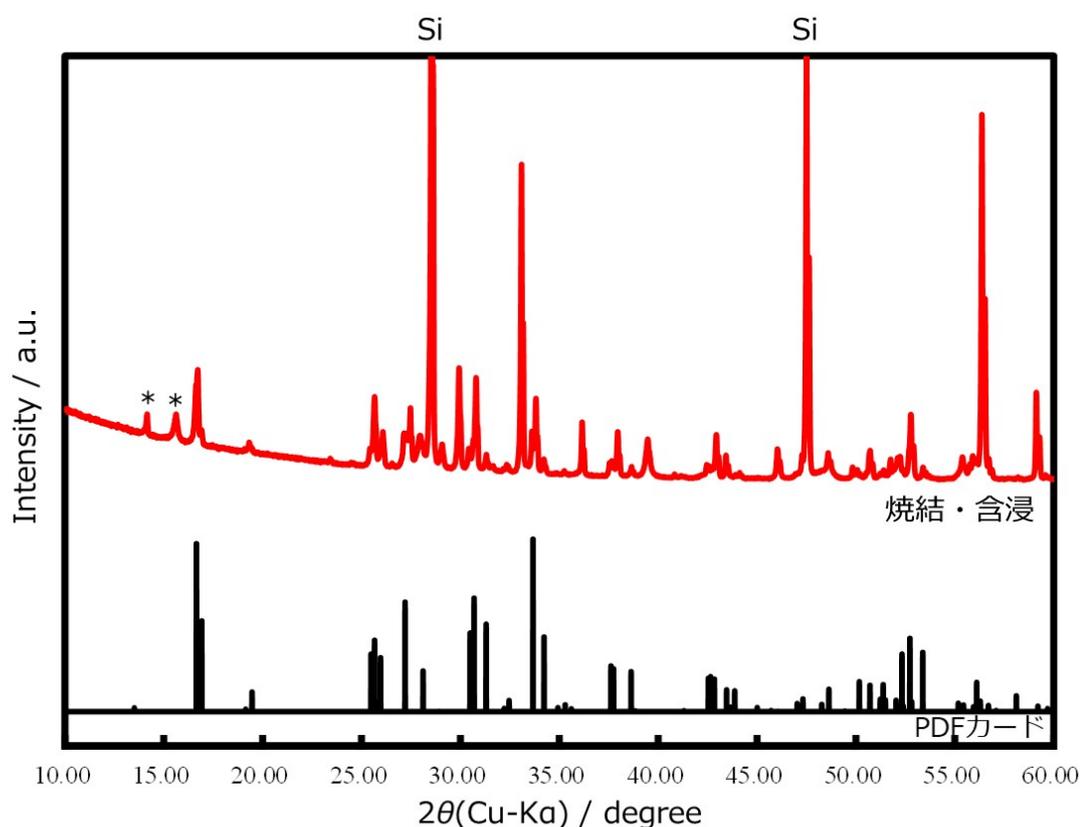


Fig. 3 LLZ 焼結錠剤の蒸留水含浸後の粉末 XRD パターン
(Si は内部標準として添加したものである)

2. 4 リチウムの回収実験と今後の方針

リチウム回収溶液（蒸留水）とリチウム含水溶液（0.1 mol/L LiCl 水溶液）の間仕切りとして LLZ フィルターを挿入し、リチウム塩濃度差を利用した熱平衡拡散によるリチウムイオンの分離実験を 24 時間実施した。この実験では、Fig. 4 に示すような二電極式セルを構築し、外部回路に流れる電流値を測定した。また、実験終了後、リチウム回収溶液とリチウム含水溶液に大気を通気し、それぞれの溶液の加熱乾固を行なった。そして、それぞれの乾燥粉末の重量比率からリチウム回収率を算出した。

LLZ フィルターの膜厚が薄い場合（1 mm 以下の場合）、二電極式セルを構築する際に、フィルターが割れてしまったため、3-5 mm 程度のフィルターを用いた。

そのフィルターを用いて、リチウムイオン回収を行なったところ、外部回路に

は 20-38 μA の電流が継続的に流れた。このとき、正極には水素ガスの発生と思しき気泡が見られた。24 時間の測定後、溶液への空気通気と加熱乾固を行なったところ、リチウム回収溶液からは約 0.20 mg の粉末が回収できた。この粉末の EDX 分析を行なったところ、軽元素に由来する低エネルギー側の元素の検出のみであったため、リチウム源が回収できていることが推察された。このことから、今回作製した LLZ は、リチウムイオン回収用フィルターとして機能することが明らかとなった。一方で、実験後に溶液乾固を行なったリチウム含水溶液に対するリチウム回収率（乾固重量比率）は、0.090%程度と低かった。二電極式セル構築時や長期間測定時における LLZ フィルターのクラックを防ぐために、LLZ フィルターを厚くしたことが原因でリチウムイオンの拡散速度が低下し、リチウム回収率が低くなったことが考えられた。そのため、今後、LLZ フィルターの薄膜化・大面積化によりイオン流の通過量を増加させることが課題である。

現在、放電プラズマ焼結法や冷間静水圧プレス法等を用いて、高密度な LLZ フィルターの作製を進めており、薄膜化した際の耐久性を高めるための条件選定を進めている。

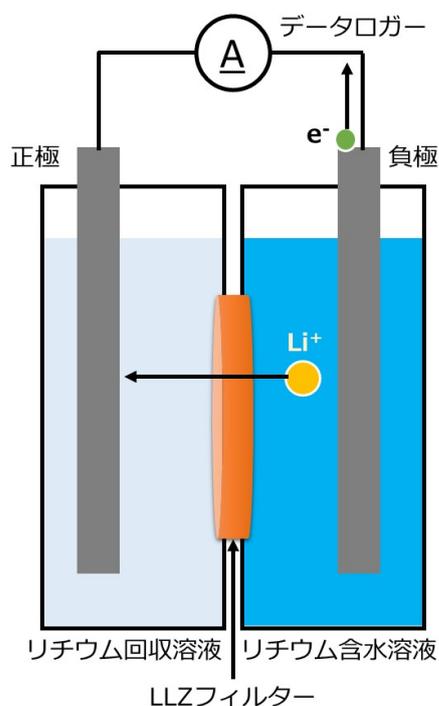


Fig. 4 リチウム回収実験用の二電極式セル