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

量子科学技術研究開発機構 星野 毅

核融合炉燃料のトリチウムは自然界にほとんど存在しないため、リチウムと中性子の核反応にて人工的に製造する。このリチウムは電気自動車(EV)等の駆動用電池として必須なレアメタルであり、リチウム価格は2015年夏頃より急騰している。我が国では100%輸入に頼っており、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求められている。そこで、核融合研究にて得られた元素分離回収技術を発展させ、ほぼ無尽蔵のリチウムが含まれる海水等からの、事業採算性を有する革新的リチウム資源回収法の基盤技術を確立した。

KEYWORDS: *Fusion reactor, Tritium Breeder, Innovation, Lithium, recovery, Resource, Dialysis, Lithium ionic superconductor, Lithium separation membrane*

I. はじめに

重水素と三重水素(トリチウム)のほぼ無尽蔵な資源を利用した次世代発電として、現在、国際協力により、国際熱核融合実験炉(ITER)をフランスに建設中である。重水素は海水から回収可能だが、トリチウムは自然界にほとんど存在しないため、リチウムと中性子の核反応にて人工的に製造する。しかしながら、この核反応は、リチウムの中でも約7.8%しか存在しない希少な同位体である、リチウム6(残りはリチウム7)を使用する。そこで著者はリチウム6が分離可能な特殊な膜を用い、核融合燃料製造に必要なリチウム6の同位体分離に関する研究開発を行っている。

一方、近年、地球温暖化緩和に向けた低炭素化社会実現のため、電気自動車、家庭用蓄電池等の大型リチウムイオン電池市場が急拡大し、リチウム資源の需要は急増している。リチウム資源の埋蔵量は南米が約8割を占めているため、偏在性と独占的供給による商業的な需要ギャップ懸念に関する対応だけでなく、近い将来、リチウム資源の需要が供給を上回り、供給不足への対応も必要とされている。

Realization of next generation technology for lithium resource cycle society ; Innovation of research and development of fusion reactor : Tsuyoshi Hoshino.

(2017年6月2日 受理)

海水には約2,300億トンのほぼ無尽蔵のリチウム資源が存在すると推定されているため、海水からのリチウム資源回収が実現すれば、国内にて大型リチウムイオン電池材料及び核融合炉燃料製造に必須なリチウム6を持続的に製造可能となる。

海水にはナトリウム等のリチウム以外の不用元素が多く含まれるが、著者が核融合研究にて開発したリチウム6同位体分離技術を発展させることで、リチウムのみの選択的な分離が可能となると考えた。本稿では、従来法より短時間で大量のリチウム資源を海水から回収し、リチウム分離過程では発電も可能な革新的技術を紹介する。

II. リチウム6同位体分離

1. 核融合炉で必要なリチウム6

核融合炉の燃料として必要なトリチウムは、リチウム(Li)セラミックス中のリチウム6(${}^6\text{Li}$)と中性子との核反応により生産する(図1)。しかしながら、天然のリチウム中にはリチウム6が約7.8%(残りはリチウム7(${}^7\text{Li}$))しか存在せず、必要なトリチウム量を確保するためには約90%に濃縮したリチウム6が必要である。

海外にて実用化されているリチウム6濃縮技術は、水銀を用いたアマルガム法があるが、水銀は有害金属のため、日本では工業化が不可能である。また、吸着材やイオン透過膜を用いた技術開発も行われているが、リチウ

図1 核融合燃料トリチウムの製造法

ム6同位体分離係数が低く、更に、ウラン回収及び同位体分離でも検討された電気泳動法は、連続処理が不可能なことから、それぞれ量産化には不向きである。従って、日本はリチウム6濃縮技術を有しておらず、希少なリチウム6の海外からの輸入も困難であることから、日本独自のリチウム6濃縮技術の確立は、核融合炉早期実現に向けた最重要課題の一つである。

2. イオン液体含浸有機隔膜

著者は、リチウムイオンを透過させるイオン液体と有機膜をハイブリッド化したイオン液体含浸有機隔膜を開発し、本膜を用いた電気透析法にて、リチウム6を濃縮できることを発見し、これまでの課題を克服した、耐環境性、量産性、省エネルギー性に優れた革新的同位体分離技術を確立した(図2)。

天然同位体比のリチウム水溶液(アノード側)とリチウムを含まない溶液(カソード側)の間をイオン液体含浸有機膜にて隔てた電気透析セルに電位を加えることにより、イオン液体含浸有機隔膜を通してリチウムイオンのみが移動する。移動の際、リチウム6イオンはリチウム7イオンより移動速度が速いため、移動後のカソード側はリチウム6が濃縮した溶液になることを利用したリチウム同位体分離技術である。

リチウム原液側とリチウム6回収側をそれぞれ一つとした単セルを用いて、リチウム6同位体分離の原理確認試験を行った。イオン液体として近年開発された電位窓

図2 イオン液体含浸有機隔膜によるリチウム6同位体分離技術

の広いPP13-TFSIを使用した結果、リチウム6同位体分離係数としては、最高で1.4と高い値を得ることに成功した(図3)。本数値を、リチウム6収量との関係を加味した実質的な分離効率(6Li同位体分離効率)として、以下式を用いて評価した。

$${}^6\text{Li同位体分離効率} = {}^6\text{Li収量} \times ({}^6\text{Li同位体分離係数} - 1) \quad (1)$$

その結果、リチウム6同位体分離効率はリチウム6同位体分離係数1.05まで急激に上昇し、1.15以降は逆に収量が減少することによりリチウム6同位体分離効率が下がる結果が得られた(図4)。既存技術である水銀アマルガム法におけるリチウム6同位体分離効率は1.06であることから、既存技術とほぼ同等で、かつ、対環境性により優れた手法として適用できることを明らかにした。

III. リチウム資源回収への波及効果

1. リチウム6同位体分離技術を発展させたリチウム回収

核融合炉が実用化された際、燃料としてのリチウム6濃縮のため、大量のリチウムが必要となる。また、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

図3 試験後のリチウム6同位体分離係数

図4 最適なりチウム6同位体分離係数の考察

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5)、その電池の原料となるリチウム価格は、2015年夏の約3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。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。

海水にはほぼ無尽蔵のリチウム資源が含まれるため、著者は、四方を海に囲まれた日本の特徴を活かし、これまでに確立したリチウム6濃縮の基盤技術を発展させることで、海水に含まれるリチウムを回収できると考え、新たなリチウム回収技術の研究開発を開始した。

まず、図2と同じ装置構成にて、アノード側には海水(リチウム濃度0.17ppm)200ml、カソード側には希塩酸(0.1mol%)200mlを通液し、リチウム分離回収の予備的試験を実施した。その結果、海水中に含まれる22%のリチウムを、2時間という短時間で回収することに成功した。また、不要な元素であるナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)及びカリウム(K)の回収率は極めて低く、リチウムを選択的に分離回収するために有用な膜であることを明らかにした(図6)。

図5 駆動用バッテリーとして8.8kWhのリチウムイオン電池を搭載する2017年に販売されたプリウスPHV

図6 イオン液体含浸有機隔膜による海水からのリチウム回収試験結果

一方で、イオン液体をリチウム分離膜に用いた電気透析では、リチウム(Li)とナトリウム(Na)等の不要元素を完全に分離することが不可能であることも明らかになり、リチウムイオン電池等の原料となる高純度のリチウムを得るには、高コストなリチウム精製技術が必要になると予想されるため、リチウム以外の不純物を含まない回収液が得られる、新たなリチウム分離膜の検討を行った。

2. イオン伝導体による発電する革新的リチウム回収技術

次の改良段階として、イオン液体の代わりとして、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た技術開発を開始した。リチウムイオン伝導体は、発火性が低く、充電容量の大きい次世代リチウムイオン電池(リチウム全固体電池、リチウム空気電池)の電解質材料として期待されている。リチウムのみを選択的に透過する性質を有するため、電気透析における新たなリチウム分離膜としての活用を期待し、海水からのリチウム資源回収を行った。

まず、イオン液体含浸有機隔膜をリチウムイオン伝導体に置き換えての試験を行ったが、リチウムは全く透過せず、リチウムイオン伝導体が割れるという現象が生じた。この原因として、海水等に溶解しているリチウムは、周囲を水分子で囲まれた水和イオンとなるため、リチウム水和イオンは透過できないイオン伝導体では、電気的に移動させることは不可能であるためと推論した(図7)。

図7 リチウムは水和イオンとして存在するためイオン伝導体を透過しない

そこで、リチウム水和イオンから水分子を取り除く新たな方法の検討に着手した。種々の試験の結果、リチウムイオン伝導体の両端に電極を完全接触させると共に、海水とリチウムを含まない回収溶液間にリチウム濃度差を生じさせることにより、海水中のリチウムが自然に回収溶液へ選択的に移動する分離原理を立案した。更に、濃淡電池のように、リチウムの移動と同時に発生する電子を電極により捕獲することで、電気を発生しながらリチウムを回収できる全く新しい技術を世界で初めて確立した(図8)。

イオン伝導体としては、素材選定試験の結果からNASICON型結晶構造のセラミックスをリチウム分離膜として使用した。資源回収には必ず外部からのエネルギーを必要とするが、本技術は、リチウム分離過程で電気等の外部エネルギー消費を必要としない、革新的技術である。また、日本の主な輸入先である南米の塩湖からのリチウム資源回収技術は、広大な面積の塩湖かん水の蒸発地が必須だけでなく、蒸発期間を含めリチウム回収に約1年の期間を要するため、立案した技術は、省スペース、短時間等、将来の工業化にも大きな貢献が期待できる技術である。

このリチウムイオン伝導体によるリチウム資源回収装置を図9に示す。初期の海水リチウム資源の分離回収装置は携帯電話サイズであったが、装置はiPadミニサイズからノートPCサイズの中型リチウム分離装置へと着実にスケールアップを達成し、実用化へ向けた研究開発を行っている。現在は、ノートPCサイズの電気透析装置の内部を改造し、5cm角のイオン伝導体(有効膜面積 16cm^2)を6枚装荷した装置が稼働している。

実際の海水25リッターを用い、イオン伝導体18枚(6枚のイオン伝導体を装荷した装置3台)にて、3日間のリ

図8 イオン伝導体をリチウム分離膜とした発電するリチウム回収

図9 イオン伝導体を装荷したリチウム回収試験装置

チウム回収試験を行ったところ、リチウム以外の不要元素は全く透過せず、海水に含まれるリチウムを最大で約7%回収することに成功した(図10)。

3. 電池等の原料になる炭酸リチウム生成

リチウムイオン電池材料を製造する際に必要となるリチウム原料は、炭酸リチウム(Li_2CO_3)である。しかしながら、海水から回収したリチウムは、回収液中では塩化リチウム(LiCl)の水溶液として存在するため、リチウム回収液からの炭酸リチウムの粉末の生成を、式(2)の反応を利用して行う必要がある。

現在のイオン伝導体によるリチウム資源回収装置は実験室規模のため、炭酸リチウムを生成するために十分な濃度のリチウム回収液が得られない。そこで、ロータリーエバポレーターを用い、リチウム回収液中の水分を真空蒸発させ、約10%のリチウム濃度に濃縮した後、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の水溶液を加えることで、容易に炭酸リチウム沈殿が得られた(図11)。

真空蒸発はエネルギー消費を伴うため、パイロットプラント規模では、炭酸リチウムの生成のために最適なり

図10 イオン伝導体による海水からのリチウム回収試験結果

図11 リチウム回収液からの炭酸リチウム (Li_2CO_3) 生成

チウム濃度が得られる，イオン伝導体によるリチウム分離回収装置の設計検討が必要である。また，炭酸リチウム沈殿は塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液中に生じるため，ろ過して得られた炭酸リチウム沈殿は，不純物として微量の塩化ナトリウムを含む。よって，炭酸リチウムの純度向上のための対策も必要となる。

本研究では，炭酸リチウムは塩化ナトリウムより水への溶解度が極めて低い性質を利用し，塩化ナトリウムが付着した炭酸リチウム沈殿を水で洗浄し，塩化ナトリウムを水に溶解させて洗い流すことで，より純度の高い炭酸リチウム粉末を得た。

IV. ゼロエミッションなリチウム資源回収を目指して

本技術は，現在行われている，塩湖からのリチウム回収技術と比べ，省スペース，短時間，さらに，電気を新たに生むゼロエミッション化が見通せる，革新的な技術である。また，使用済みリチウムイオン電池からのリチウムリサイクル，海水淡水化プラントから排出される濃縮海水，火力・原子力発電所の冷却水として大量に取水した海水からのリチウム回収などにも適用可能である。

図12 非連続イノベーションを伴うリチウム循環型社会

実用化には，リチウム分離膜として使用するイオン伝導体の更なる性能向上が必須である。そこで，新たなイオン伝導体の開発に努めるとともに，更なる低コスト化への取り組みとしてリチウム回収システム全体を抜本的に再検討し，排 CO_2 ガスを利用した炭酸リチウム生成を可能とする研究開発を行う。

更に，リチウム分離過程では副産物として燃料電池の燃料である H_2 ガスも発生するため，化石燃料由来の H_2 製造が不要な水素社会実現にも貢献し，総合的に CO_2 排出量を削減する，非連続イノベーションを伴うリチウム循環型社会の実現を目指す(図12)。

— 参考資料 —

- 1) T. Hoshino, T. Terai, Journal of Nuclear Materials, 417, 696-699, (2011).
- 2) T. Hoshino, Desalination, 317, 11-16 (2013).
- 3) T. Hoshino, Desalination, 359, 59-63 (2015).

著者紹介

星野 毅 (ほしの・つよし)

量子科学技術研究開発機構 核融合エネルギー研究開発部門

(専門分野/関心分野) 核融合炉用材料や発電する海水リチウム回収技術の研究