

リチウム資源

村上 浩 康¹⁾

1. はじめに

リチウムは次世代電池にとって代替困難な必須の元素である。実際、リチウムイオン電池は、他の二次電池と比べて高電圧、軽量、メモリー効果がないなどの特性を持つ。高いエネルギー密度を持つ電池の研究開発においては、リチウムもしくはリチウムと他元素を組み合わせた材料が有力な候補と考えられる。その主流はリチウム-コバルト二次電池で、正極にコバルト酸リチウムが、負極にグラファイトが一般に使われている。更なる大容量(高エネルギー密度)化を目指し、Li純金属と空気(酸素)や銅などを組み合わせたリチウム二次電池も、実用化に向けた研究が進んでいる(Wang and Zhou, 2009)。なお、コバルトはコンゴ民主共和国など一部地域に依存する供給脆弱性が危惧されており(Andersson and Råde, 2001)、マンガン等のリチウム複合酸化物(Li_xMO₂; Mは遷移金属)を用いたリチウム二次電池へシフトする可能性もある。

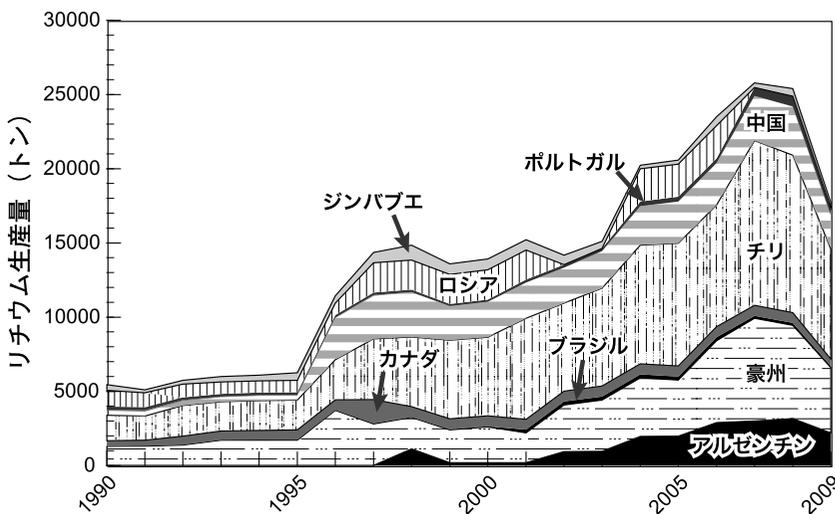
この小文では、地球化学的背景も含めたリチウム資源についてご紹介したい。

2. リチウム資源とその用途

2008年における世界のリチウム総生産量(2万5千トン:金属リチウム換算, 以下同じ)は1990年(5.7千トン)の約4倍に増加した(第1図; USBM, 1991; USGS, 2010)。リチウム二次電池の需要増とも相まって、2000年以降の年間リチウム消費量は年6%の成長を示している(USBM, 2008)。

現在までに確認されている世界全体のリチウム埋蔵量は990万トン、未採掘分も含めると2,300万トンと膨大で、将来のリチウム需要が年3~5%増加しても、200年分以上の埋蔵量がある。

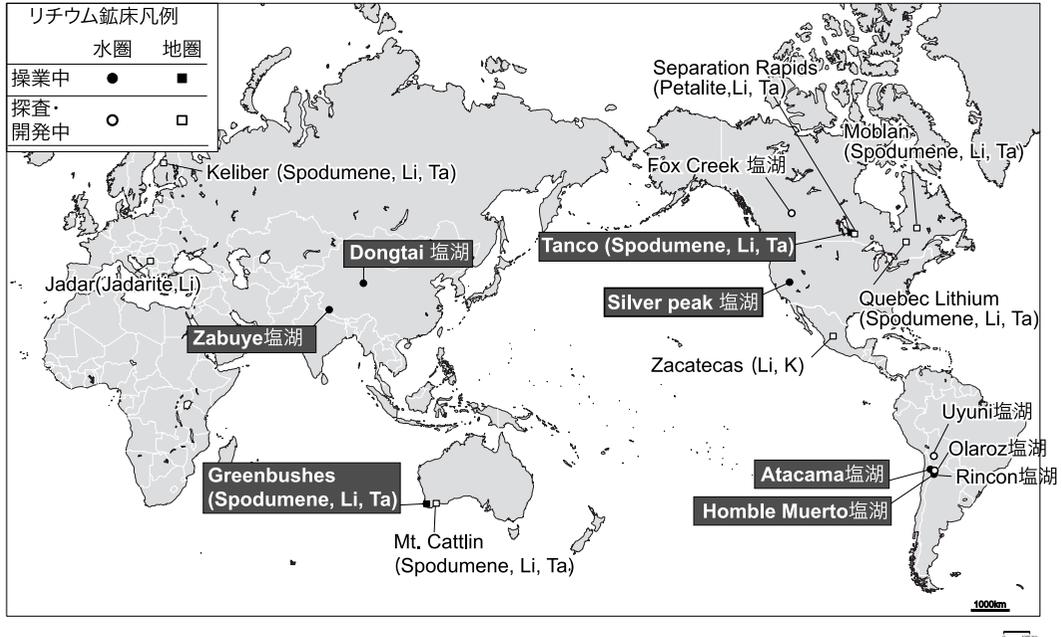
リチウム資源の供給源は、大陸内塩湖・かん水や海水といった水圏資源と、リチウムに富む鉱物を採掘する地圏資源とに2大別される。第2図に代表的なリチウム鉱床の分布図を示す。現在、水圏からのリ



第1図
世界のリチウム生産量の推移。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: リチウム, バッテリー, 塩湖・かん水



第2図 世界のリチウム鉱床分布図。地圏のリチウム鉱床には主要採掘対象鉱物と元素を示した。鉱床名が白抜きになっているものは2009年末現在操業中の鉱床である。なお、中国の塩湖には次の別称がある：Dongtai = Dongtaijinai'er Hu (Salzsee)；Zabuye = Salzsee (Chabyër Caka)。

第1表 海水と主な塩湖・かん水中のリチウム濃度。

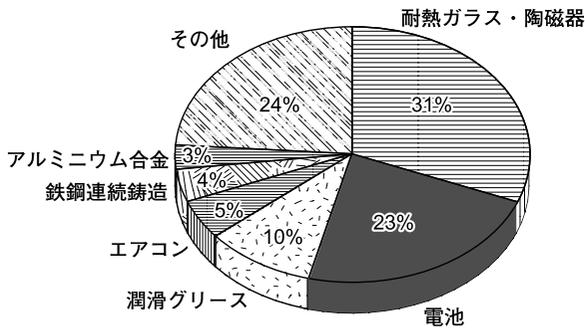
	Li (mg/l)	Mg (mg/l)	Mg/Li比
海水 ¹	0.181	1300	7182.3
カスピ海 ²	0.28	n.d.	
Salar de Atacama (チリ) ^{1,3}	2200 ⁽³⁾	9100	4.1
Salar de Uyuni (ボリビア) ⁴	321	6400	19.9
Salar del Hombre Muerto (アルゼンチン) ⁴	521 ⁽⁴⁾	540	1.0
Silver peak (米国・ネヴァダ) ¹	330	400	1.2
Salton (米国・カリフォルニア) ¹	220	300	1.4
Searles Lake (米国・カリフォルニア) ¹	80	300	3.8
Great Salt Lake (米国・ユタ) ¹	60	8000	133.3
Zabuye Salt Lake (中国・チベット) ⁴	489	26	0.1
Dead Sea (ヨルダン) ^{1,2}	14 ⁽²⁾	40000	2857.1
Lake Baikal (ロシア) ⁵	2	n.d.	
Lake Tanganyika (タンザニア) ⁵	0.014	n.d.	

出典：1 = Petersen (1994)；2 = Aral and Vecchio-Sadus (2008)；3 = 阿部・大野 (2009)；4 = Garrett (2004)；5 = Huh *et al.* (1998)
n.d. = データなし

チウム回収は塩湖・かん水に100%依存している。操業中の水圏リチウム鉱床は、チリのAtacama塩湖、アルゼンチンのHombre Muerto塩湖、米国のSilver Peak塩湖、中国のZabuye塩湖(チベット自治区)とDongtai及びXitai塩湖(青海省)のみである。これら

操業中の水圏リチウム埋蔵量は約654万トンで、チリが440万トン、中国99万トン、アルゼンチン78万トン、米国37万トンと試算されている(阿部・大野, 2009)。代表的な塩湖のリチウム濃度を第1表に示す。

地圏リチウム鉱床では、リシア輝石(Spodumene：



第3図 リチウム資源の用途別消費量 (USGS, 2010).



写真1 ウユニ塩湖におけるかん水濃縮の様子. リチウム濃度が高くなると, かん水の色が黄色に変化してゆく.

$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), ペタライト (Petalite : $\text{Li}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$), リンア雲母 (lepidolite : $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$) などが採掘対象となる. このような鉱物を濃縮した精鉱の酸化リチウム品位は3%~6%程度である (Garrett, 2004). 主な生産国は中国, コンゴ, 豪州, カナダ, ジンバブエなどで, 操業中の鉱山全体で111万トンの埋蔵量がある. この他に豪州, カナダ, フィンランド, セルビアで開発中の案件があり, これらも含めた埋蔵量は300万トン以上になるという (阿部・大野, 2009).

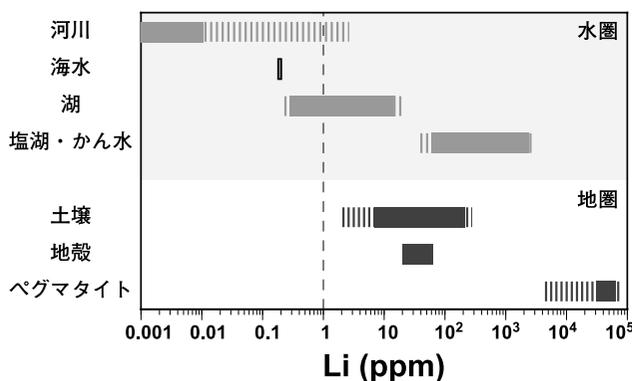
海水中のリチウム資源量も2,500億トンと膨大である (Chung *et al.*, 2008). 近年では海水からのリチウム回収も試みられている (Epstein *et al.*, 1981 ; Miyai *et al.*, 1988). しかし, 海水中のリチウムを濃縮するためには大量の海水が必要であり, 高効率・低コストの回収技術の確立が望まれるところである.

リチウムの用途は, リチウム電池用の他に, 陶磁器の釉薬^{うわくすり}, 耐熱ガラスの添加剤, 耐熱グリースなどがある (第3図). 2008年の世界全体の消費量 (約2万2千トン) の31%がガラス及びセラミックに, 23%がバッテリー用途として消費されている (USGS, 2010). 2010年以降, GM, Hyundai, メルセデスベンツ, 三菱, 日産, トヨタといった世界の主要自動車メーカーに加え, 中国のBYDなどもリチウムイオン電池を用いたハイブリッド車や電気自動車を市場投入すると宣伝している. ドイツ銀行の試算によれば, ハイブリッド車や電気自動車用のリチウム需要は2020年には1万6千トンになるとの予想もある (Haber, 2009 ; 阿部・大野, 2009).

3. リチウム鉱床の経済性

リチウム資源の特徴は水圏・地圏で採掘されている点に加えて, リチウム単体で生産される鉱床が少ないという点にもある. 地圏リチウム鉱床はベリリウム, タリウムなどの副産物を伴うことが多く, 水圏リチウム鉱床はカリウム肥料やソーダ灰生産の副産物という位置づけである. 水圏鉱床は地圏鉱床で必要不可欠な酸分解工程を省けるが, リチウム濃度を0.2%程度から6%にまで濃縮する過程で12~15ヶ月の長期間の蒸発工程を要する (写真1). この蒸発工程の前処理として, 高分子アルミナ水酸化物を用いたりリチウムイオンの吸着回収工程を加え, リチウム濃度を1%程度まで増加させる場合もある. かん水中のマグネシウム濃度が高い場合は, 含水マグネシウム塩と含水リチウム塩とを分離する工程を繰り返し行い, マグネシウムを除去する必要がある.

一方, 地圏鉱床は精鉱品位 (Li_2O : 3~6%) が比較的高い反面, 酸による加圧分解工程等を含めた鉱石処理が複雑となる. このようなソースの多様性を反映し, リチウム価格は産地や用途によって異なっている. 炭酸リチウムはその産地別に4~6米ドル/kg程度で変動しており, 輸入精鉱から炭酸リチウムを精製する中国で価格が高い. ガラス・セラミックス用途では酸化リチウム品位5%の地圏鉱床産精鉱がトン当たり300~350米ドルとなっている (Roskill, 2009). リチウム純分で比較すると, 水圏鉱床産の炭酸リチウムの



第4図 水圏・地圏における様々なリチウム濃度変化範囲。

価格は地圏鉱床産精鉱の約2倍である。見掛け上低価格の地圏鉱床であるが、近年の世界的な景気後退によるリチウム需要下落の際、ロシア輝石を生産するカナダの鉱山が操業停止に追い込まれている(USGS, 2010)。近年ではリチウム二次電池用のリチウム複合酸化物の製造原料にも制約があり、リチウム炭酸塩微細粒を球状の単一粒から成る $5\mu\text{m}$ 以下にすることにより十分な電池特性が得られるとされる(田崎, 2000)。今後は、用途の多様性に柔軟に対応できる鉱床が経済的に優位となっていくようである。

4. リチウムの地球化学

地圏、水圏におけるリチウム濃度は変化に富んでいる(第4図)。地殻には20-60ppmの濃度範囲でリチウムが含まれており、マントルに比べて大陸地殻で濃度が高い(Taylor and McLennan, 1985)。火成岩形成過程におけるリチウムの挙動(含有量)は、本誌の石原(2010)で解説されているように、苦鉄質岩で少なく、珪長質岩で多く含まれる。より緻密には地殻物質と反応したチタン鉄鉱系マグマの分化物に多く含まれ、更にはベグマタイトメルトへ向けて濃集し、リチウム鉱床を形成する。

土壌中のリチウムは一般に7-200ppm程度の範囲で濃度変化し、主に粘土鉱物に含まれているとされる(Schrauzer, 2002)。土壌形成(風化)作用においては、NaやCaに比べて土壌中に残留する傾向があるが、水酸化鉄やアルミナ珪酸塩の卓越するラテライトのような完全に風化した土壌では、リチウム濃度は母岩に比べて減少することが報告されている(Ronov *et al.*, 1970)。

al., 1970)。

水圏におけるリチウム濃度も幅広く変化する。主な湖のリチウム濃度はカスピ海: 0.28 ppm, バイカル湖: 2ppm, 死海: 14ppmなどが報告されている(Aral and Vecchio-Sadus, 2008)。とりわけ、極端に塩濃度の濃い大陸内塩湖・かん水中でリチウム濃度が高いことが明らかにされている(e.g., Ericksen *et al.*, 1978; Petersen, 1994)。河川水中にも1-10 ppb程度含まれており、ミシシッピ川: 5.5ppb, レナ川: 1.4ppb, 揚子江: 4ppb, オリノコ川: 0.4ppb, アマゾン川: 0.6ppbなどで(Huh, *et al.*, 1998)、中には500ppbに達するものもある

(Schrauzer, 2002)。特に、チリ北部の河川水では5,170ppbという極めて高い値が報告されている(Zaldivar, 1989)。

地下から湧き出る温泉水のリチウム濃度は地表水に比べて高く、6~50ppmの値を示す(Garrett, 2004)。チリ北部のEl Tatio地熱地帯の温泉水においても、4~47ppmのリチウムが含まれている(Giggenbach, 1978)。日本にも数ppm以上のリチウム濃度を持つ温泉水があり(石館ほか, 1957)、兵庫県の有馬温泉(天満宮の湯)では55.8ppmが報告されている(池田, 1955)。米国のClayton Valleyの温泉水のリチウム濃度は24-43ppmを示し、ここでは周辺の塩湖からリチウムを回収していた。温泉水からのリチウム回収に関する研究もイタリアのCesano (350ppm : Li)、フランスのCronembourg (220ppm : Li)、ニュージーランドのWairakei (12ppm : Li)などで試みられている(Pauwels *et al.*, 1990)。このように、温泉水は塩湖・かん水を除く水圏で最もリチウム濃度が高いことが特筆される。

海水中的のリチウム濃度は水深1,000m内外でほぼ一定の値(180~190 μg /リットル)を示し(e.g., Riley and Tongudai, 1964; Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)、この濃度も4,000万年前から現世まで一定であったとされる(Delaney and Boyle, 1986)。

5. まとめ

リチウムは人類活動圏内に比較的豊富に存在する元素である。地圏及び水圏リチウム資源量は膨大であり、資源リサイクルへの関心の高まりに伴う“都市鉱

山”の開発を進めば、枯渇の危険性は皆無と言って良い。

旺盛な電池需要と相まって、今後も大規模・低品位リチウム鉱床の探査・開発は進んでゆくとと思われる。リチウム資源のポテンシャルは、乾燥地帯の塩湖・かん水や、高品位の精鉱($\text{Li}_2\text{O} > 6\%$ 以上)の地圏鉱床にあると言える。水圏リチウム鉱床の中でも、塩湖・かん水のリチウム資源は、低品位でも既に溶液として存在している点で、地圏リチウム鉱床と比べてコストパフォーマンスに優れている。一方、温泉水はリチウム濃度が高く、最大で数十ppmを示すものもある。温泉水からのリチウム回収では、海水からの抽出技術を応用できる可能性がある。温泉水からのリチウム回収にあたっては、抽出の効率性に加えて、資源量に制約を与える温泉の湧出量が課題となるであろう。いずれにせよ、リチウム資源の評価においてはリチウム濃縮技術が最も重要な鍵となる。

文 献

- 阿部幸紀・大野克久(2009) : Lithium Supply & Market 2009報告 (その1)。金属技術トピックス, 2009年2号。
- Andersson, B. A. and Råde, I. (2001) : Metal resource constraints for electric-vehicle batteries. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 6, 297-324.
- Aral, H. and Vecchio-Sadus, A. (2008) : Toxicity of lithium to humans and the environment—a literature review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 70, 349-356.
- Chung, K.S., Lee, J.C., Kim, W.K., Kim, S.B. and Cho, K.Y. (2008) : Inorganic adsorbent containing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater. *J. Membrane Sci.*, 325, 503-508.
- Delaney, M.L. and Boyle, E.A. (1986) : Lithium in foraminiferal shells: implications for high-temperature hydrothermal circulation fluxes and oceanic crustal generation rates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 80, 91-105.
- Epstein, J.A., Feist, E.M., Zmora, J. and Marcus, Y. (1981) : Extraction of lithium from the dead sea. *Hydrometallurgy*, 6, 269-275.
- Ericksen, G.E., Vine, J.D. and Raul Ballon, A. (1978) : Chemical composition and distribution of lithium-rich brines in salar de Uyuni and nearby salars in southwestern Bolivia. *Energy*, 3, 355-363.
- Garrett, D.E. (2004) : *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties*. Elsevier. 476p.
- Giggenbach, W. F. (1978) : The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 979-988.
- Haber, S. (Chemetell) (2009) : 巨大リチウム化合物市場の将来的動向。第一回リチウム供給会議 (LSM) 資料, サンチャゴ, チリ。
- Huh, Y., Chan, L.H., Zhang, L. and Edmond, J.M. (1998) : Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2039-2051.
- 池田長生 (1955) : 有馬温泉の化学的研究 (第7報) 天満宮の湯の化学組成。日本化学雑誌, 76, 1079-1082.
- 石館守三・益子 安・甘露寺泰雄・佐藤幸二 (1957) : 温泉の地球化学的研究 (第6報) 鉱泉中のリチウムに就て (其の1)。温泉科学, 8, 104-108.
- 石原舜三 (2010) : リチウムの花崗岩岩石学とベグマタイト資源論。地質ニュース, 670, 27-45.
- Miyai, Y., Ooi, K. and Katoh, S. (1988) : Recovery of Lithium From Seawater Using a New-Type of Ion-Sieve Adsorbent Based on MgMn_2O_4 . *Separation Science and Technology*, 23, 179-191.
- Pauwels, H., Brach, M. and Foulliac, C. (1990) : "Lithium recovery from geothermal waters of Cesano, Italy and Cronembourg, Alsace, France." *Proc. 12th New Zealand Geothermal Workshop* 12, 117-123.
- Petersen, U. (1994) : Mining the hydrosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2387-2403.
- Riley, J.P. and Tongudai, M. (1964) : The lithium content of sea water. *Deep-sea research*, 11, 563-568.
- Ronov, A.B., Migdisov, A.A., Voskresenskaya, N.T. and Korzina, G.A. (1970) : Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. *Geochem. Intl.* 7, 75-102.
- Roskill Information Services Ltd. (2009) : *The economics of lithium* (11th ed.). 324p.
- Schrauzer, G. N. (2002) : Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *J. Am. Coll. Nutr.* 21, 14-21.
- Stoffyn-Egli, P. and Mackenzie, F.T. (1984) : Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 859-872.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.C. (1985) : *Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific.
- 田崎 博 (2000) : 金属炭酸塩の製造方法。特開2000-192273 (P2000-192273A)。
- USBM (1991) : *Minerals yearbook 1991*, 1754p.
- USBM (2008) : *Minerals yearbook 2008, Lithium*, 10p.
- USGS (2010) : *Mineral commodity summaries*, 196p.
- Wang, Y. and Zhou, H. (2009) : A new type rechargeable lithium battery based on a Cu-cathode. *Electrochem. Commun.*, 11, 1834-1837.
- Zaldivar, R. (1989) : High lithium concentrations in drinking water and plasma of exposed subjects. *Arch. Toxicol.*, 46, 319-320.

MURAKAMI Hiroyasu (2010) : Lithium resources.

< 受付 : 2010年4月2日 >