

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3

課題

＜取り組んだ課題＞

- ☑①リサイクル料金低減（ASRの削減、処理費低減等）
- ☐②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応（軽量化、電動化等）

目的

今後、電動車の増加に伴い、莫大な数の容量低下バッテリーが市場に出回ることが予想され、リサイクル費用の増加が懸念される。この費用低減に向け、容量低下バッテリーを分解しないまま再生可能な方法を見出す。

課題

図1に示すようにバッテリーリサイクルにはRecovery(本研究)、Separation、Refinementの3つが考えられるが、原材料まで戻すRefinementが一部実施されているだけで、多くはスラグとして廃棄或いは一部建材等に再利用されている。これは原材料に戻すコストが高いためであり、費用低減のためには本研究のように分解しないままの再生が必要であるが、これまで有効な手段がなかった。

取組

図2に示すようにバッテリー容量低下原因にはいくつか考えられるが、主要因と考えられているSolid-electrolyte interface (SEI)膜の除去を以下3つの方策にて実施、低下容量回復への有効性を見極めた。

- ①吸蔵Liと反応性の高いナフタレン溶液注入（関西大）
- ②負極の電位を酸化側に近づけ酸化分解（関西大）
- ③超臨界流体によるSEI膜除去（FM-Lab）

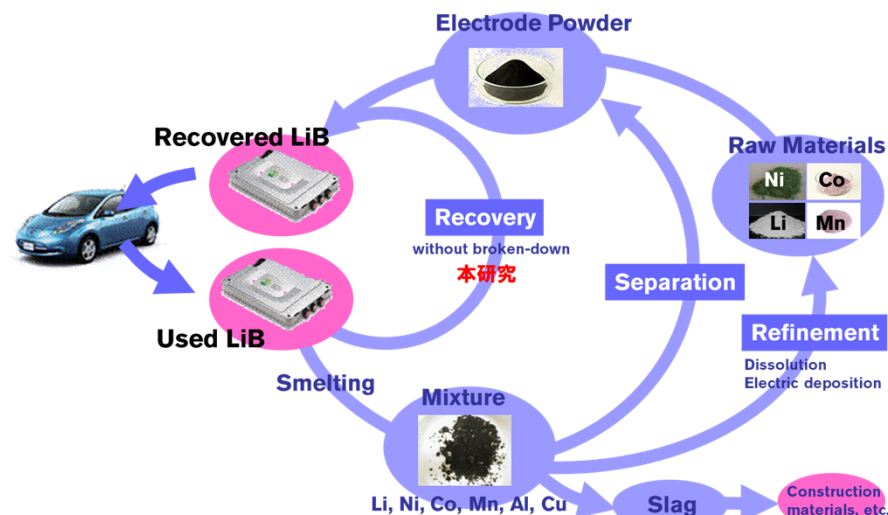
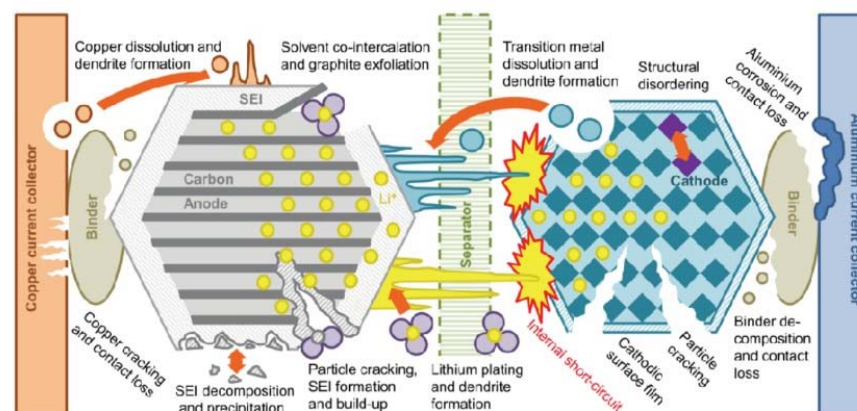


図1 バッテリーリサイクルの流れ



Most intensive degradation of both capacity and power is caused by the mechanisms connected with solid-electrolyte interphase (SEI)

図2 バッテリー容量低下要因*

* Birkel, C. R. et al. // Degradation diagnostics for lithium ion cells. Journal of Power Sources 341, 373–386 (2017).

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3

結果

方策①

吸蔵Liと反応性の高いナフタレン溶液注入（関西大）

本研究に使用したバッテリー

株式会社アイ・エレクトロライト製ラミネートタイプのリチウムイオンバッテリーであり（図3）、これを初期容量の80%にサイクル劣化させて回復処理を行った。



正極：LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂：AB：PVDF
= 93：3：4
負極：グラファイト：AB：CMC：SBR
= 95.7：0.5：1.8：2.0
セパレータ：ポリプロピレン微多孔膜
電解液：1 mol dm⁻³ LiPF₆ / EC：DEC
= 3：7

AB：アセチレンブラック
PVDF：ポリフッ化ビニリデン
CMC：増粘剤
SBR：バインダー

図3 ラミネートタイプバッテリー

実験方法

- 容量低下後の性能確認のため、充放電測定を行った（図4a）
- この後、セル内の電解液の入れ替えを5回行い、電解液入れ替えによる性能変化を確認するため、充放電測定を行った（図4b）
- SEI除去のため、ナフタレン溶液をセル内部に注液し、25℃環境にて24時間静置した
- 残存するナフタレン溶液を洗い流すため、電解液を10回入れ替え、充放電測定を行った（図4c）

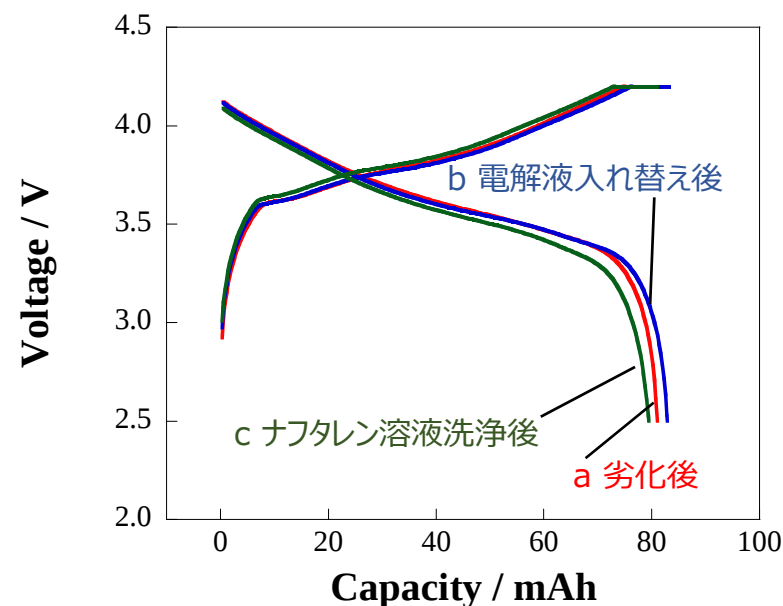


図4 ナフタレン溶液注入による容量回復効果検証

実験結果と考察

容量には明確な変化は見られなかったが、X線光電子分光分析(以下X線分析)の結果から、SEI膜の一部の分解は見られた。よって、容量変化に明確な違いが見られなかった原因はSEI膜の分解と同時に吸蔵リチウムが減ってしまったためと考える。

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3

結果

方策②

負極の電位を酸化側に近づけ酸化分解（関西大）

実験方法

- 容量低下後の性能確認のため、充放電測定を行った（図5a）
- この後、セル内の電解液の入れ替えを5回行い、電解液入れ替えによる性能変化を確認するため、充放電測定を行った（図5b）
- SEI膜を酸化分解するため、60℃で、セル電圧を2.5Vにし、48時間静置した
- 電解液を一回入れ替え、酸化分解の効果を確認するため充放電測定を行った（図5c）

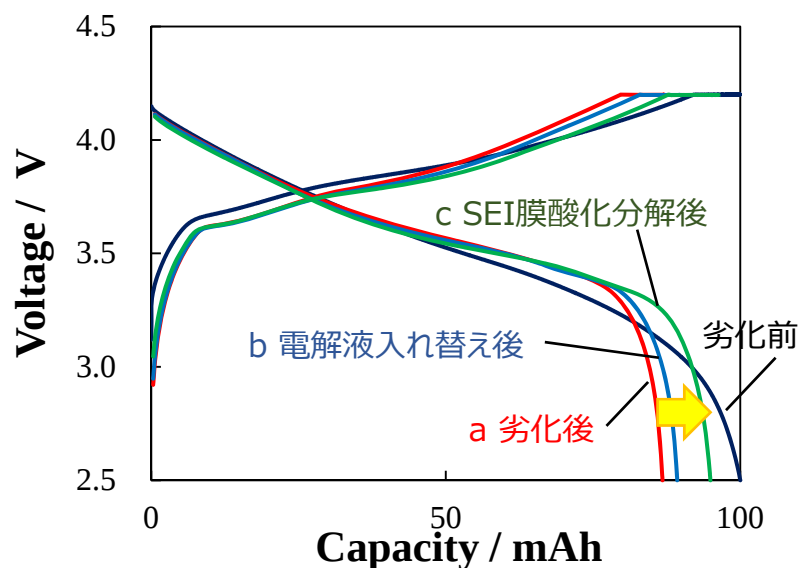


図5 SEI膜の酸化分解による容量回復効果検証

実験結果と考察

劣化後に対し、SEI膜酸化分解後は明確な性能改善効果が確認できたので、SEI膜酸化分解を確認するため、X線分析を行った（図6）。SEI膜の主成分であるLiF変化は期待した負極側ではなく、正極側に見られたことから、性能回復の要因は正極側の界面変化による可能性が考えられるが、更なる検証が必要。

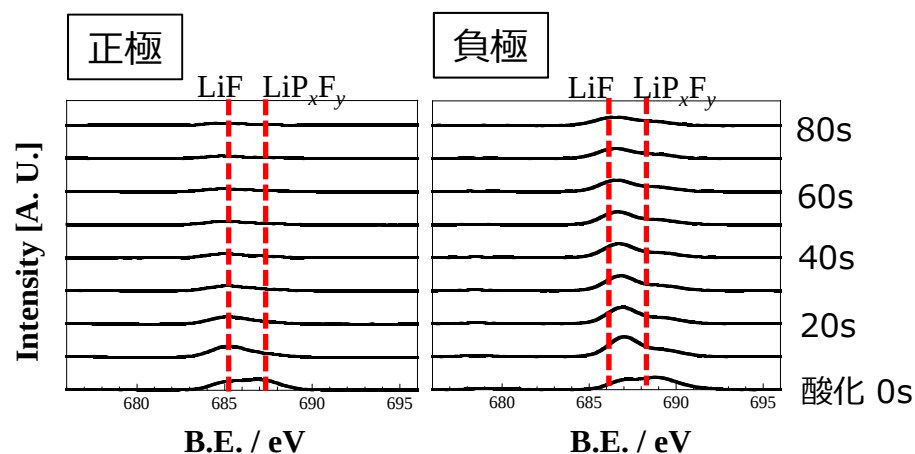


図6 X線分析によるSEI膜分解の確認

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3
結果			
方策③ 超臨界流体によるSEI膜除去（FM-Lab） 実験原理 リチウムイオン電池の主要な劣化要因として、電極内での固体-電解質界面物質(SEI)の生成が想定されており、このSEIを超臨界流体で除去することが本方策の目的である。 超臨界流体は表面張力がほぼゼロであり、溶剤を取り込むことができることから、多孔質の電極内に溶剤を浸透させ、非破壊でSEIを除去できる可能性がある。(図7③) このSEIの除去後、新しい電解液を再注入することで、劣化電池の性能を回復することを目標とする。(図7④→⑤) The diagram illustrates the regeneration process of a degraded battery through five stages, labeled ① to ⑤. A vertical arrow on the left indicates the progression from 'cycling' (stages ① and ②) to 'recovery' (stages ③, ④, and ⑤). Each stage shows a cross-section of the battery with a Negative Electrode (NE) on the left and a Positive Electrode (PE) on the right. ① new charged battery: all Li⁺ inside NE. The NE is blue, and the PE is white. ② cycled charged battery: part of Li⁺ is immobilised in SEI. The NE is blue, and the PE is white. A thin blue layer (SEI) is shown on the surface of the NE. ③ "washed" battery: SEI is removed by flushing with some fluid. The NE is white, and the PE is white. The SEI layer is removed. ④ refilled battery: electrolyte with excess Li⁺ concentration is filled. The NE is green, and the PE is white. The NE is filled with a green electrolyte. ⑤ recovered battery: excess Li⁺ concentration from electrolyte is inserted back to NE (or PE). The NE is blue, and the PE is white. The NE is filled with a blue electrolyte.			
本研究に使用したバッテリー グラファイト電極に発生したSEIの除去を検討することを目的として、対極Li金属のハーフセルを使用した。 A photograph showing a battery assembly with several cylindrical cells connected to a circuit board. Wires are connected to the terminals, and the setup is used for charging and discharging tests. 正極：天然黒鉛95% + PVDFバインダ5% 負極：金属Li箔（120um厚） セパレータ：多孔質PP (Celgard 2500) 電解質：1M-LiPF₆ + EC:DMC (体積比1:1) セル形状：2032コインセル 図8 バッテリーと充放電装置 実験条件 室温での100サイクルの1C充放電試験によりバッテリーを劣化させ、その後バッテリーを解体して超臨界液体による洗浄を実施した。以下に実験フローを示す。 ①初期エージング (C/24) ②1C充放電×100回@室温 + 容量確認 (C/24) ③電極取り出し + 超臨界CO₂洗浄 ④バッテリー再組み付け + 未使用電解液注入 ⑤初期エージング (C/24) ⑥1C充放電×100回@室温			
図7 劣化バッテリーの再生プロセス			

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3

結果

超臨界流体による洗浄装置

洗浄とバッテリーからの抽出物の分析が可能なシステムを設計した。

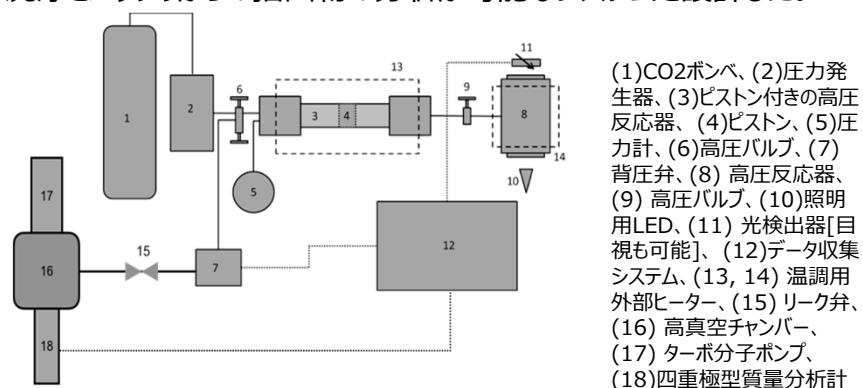


図9 超臨界流体による洗浄装置の系統図

バッテリーのサイクル劣化

サイクル初期で大きく容量が低下し、その後はほぼ安定した。100サイクル後の容量維持率は約30%となった。(図10)

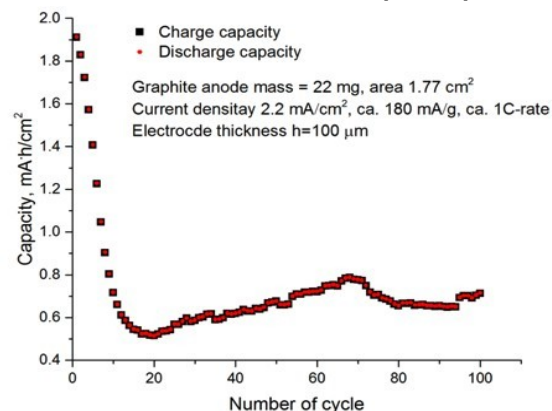


図10 洗浄前のサイクル劣化試験の結果

劣化電極の洗浄効果の確認

洗浄後電極の容量-電圧測定を実施したところ、大きな不可逆容量が観測された。これは新たにSEIを形成するためにリチウムが消費されたことを示し、SEIが効果的に除去されたことを示唆する。(図11)

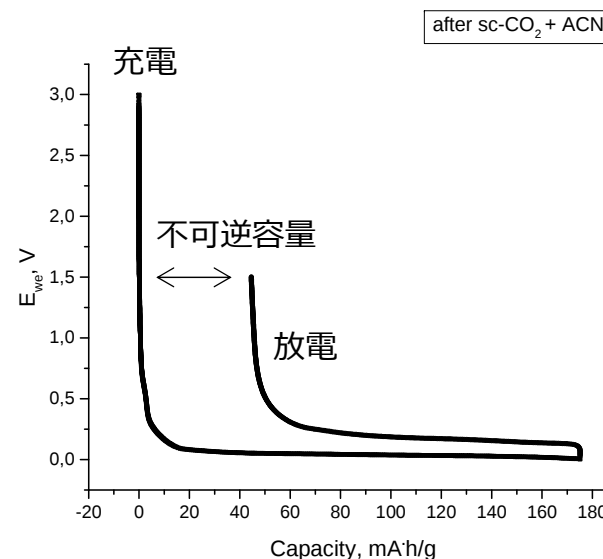


図11 洗浄後電極の容量-電圧曲線

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	関西大学・FM-Lab	期間	2018/9~2019/3
19年度：継続検証概要			
<u>方策①</u> 吸蔵Liと反応性の高いナフタレン溶液注入（関西大） ✓ SEIをより効率的に除去可能な、他の溶媒などのケミカルを検討 <u>方策②</u> 負極の電位を酸化側に近づけ酸化分解（関西大） 正極側の性能回復要因を特定し、更なる性能向上を図るため、以下2つの調査を実施 ✓ 放電維持前後の電解液の状態を定量分析にて調査 ✓ 放電維持前後の正極の結晶状態をX線回折にて調査 <u>方策③</u> 超臨界流体によるSEI膜除去（FM-Lab） ✓ 洗浄後電極の容量低下の原因調査と対策実施 ✓ 再注入用電解液の開発 ✓ 正極材、セパレータ、ラミネート材への洗浄の影響確認 ✓ ラミネート型フルセルへの適用検討 以上			