

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	FM-Lab	期間	2019/4~2020/3

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り、リサイクル費用の増加が懸念される。本費用の低減に向け、容量低下バッテリーを非破壊で再生する方法を見出す。

課題

バッテリーリサイクル（図1）はRecovery(本研究)、Separation、Refinementの3つがあるが、現在のところ、Refinementの一部が実施されるのみである。これは原材料に戻すコストが高いためであり、費用低減のために非破壊での再生が必要であるが、これまで有効な手段がなかった。

取組体制

“FM Lab” Co Ltd

Chief Research Officer Dr.Daniil Itkis

日産自動車株式会社 総合研究所

中村 雅紀、菱谷 佳子、戸田 貴子

取組内容

FY18では、バッテリー容量低下要因(図2)の1つであるSolid-electrolyte interface (SEI)膜を超臨界流体で除去する手法に着手。FY19では、以下4点に取り組む。

- ①回復率理論値試算
- ②Li補充法の検討
- ③SEI除去条件最適化
- ④セル（FM-Lab製）による回復確認

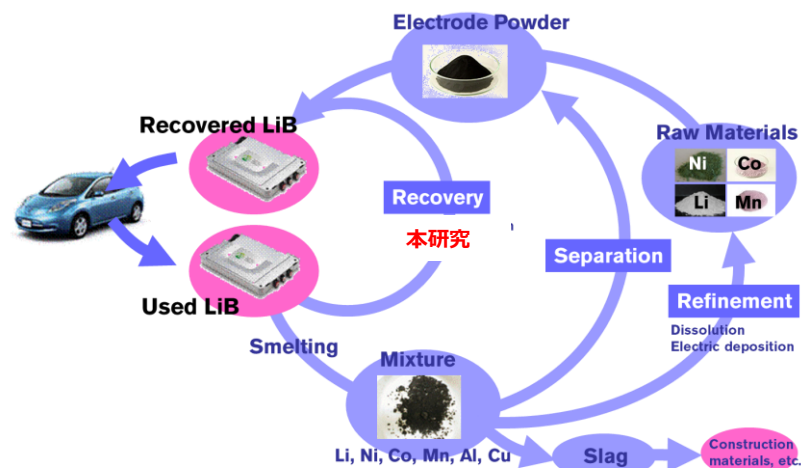
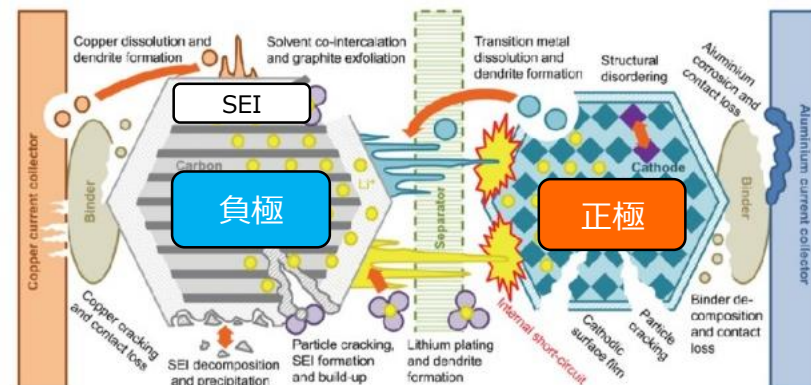


図1 バッテリーリサイクルの流れ



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 (1)

文献 (1)

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	FM-Lab	期間	2019/4~2020/3

結果

①回復率理論値試算

回復率試算をするに当たり、各劣化要因による劣化率を文献(2) 30Ah pouch-cellの結果を基に計算した。結果を図4に示す。劣化は、初期値に対して22%。劣化割合は下記に示す通りとなった。

- ・負極の劣化分 2%
- ・正極の劣化分 9%
- ・Liロスによる劣化分 11%

Liロスは正極内で、負極内で起こるものと考えられるが、それだけでは説明できないロスも見られ、これを他のLiロスと分類した。

本結果から、ロスしたLiを補充する手法が効果的であることが示唆され、この手法による回復で、22%の劣化が11%まで低減(すなわち回復する)可能性を見出した。(図3)

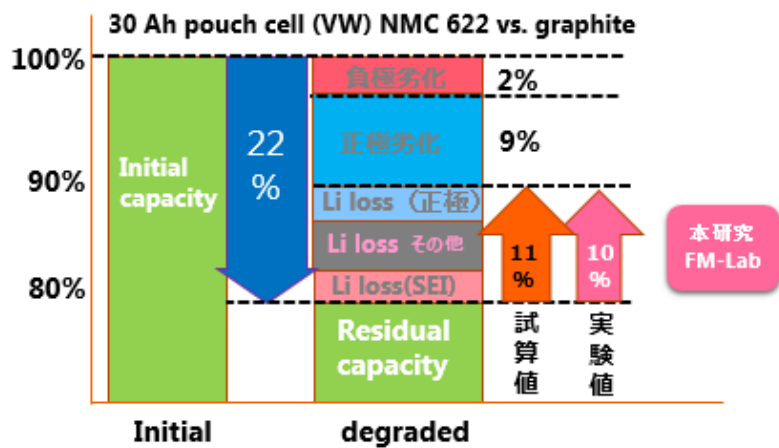


図3 文献値 (1) から試算した回復率および実験値

文献 (2) B. Rumberg, B. Epding, I. Stradtmann, A. Kwade, Journal of Energy Storage. 25 (2019) 100890. doi:10.1016/j.est.2019.100890.

②Li補充法の検討

補充用のLi塩として、以下 3 種の塩に対し 3 極式セルにて検証した。

- ・シュウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
- ・酢酸リチウム (CH_3COOLi)
- ・硝酸リチウム (LiNO_3)

その結果 (図4) シュウ酸リチウムと酢酸リチウムは、Liの挿入・脱離以外のピークあり、(塩が分解した際に生じたと見られる物質の吸脱着と予測) が見られたため (図4, b)、添加剤として適さない。一方、硝酸リチウム塩は還元ピークが見られなかった。このことから、補充塩として LiNO_3 が有効である。

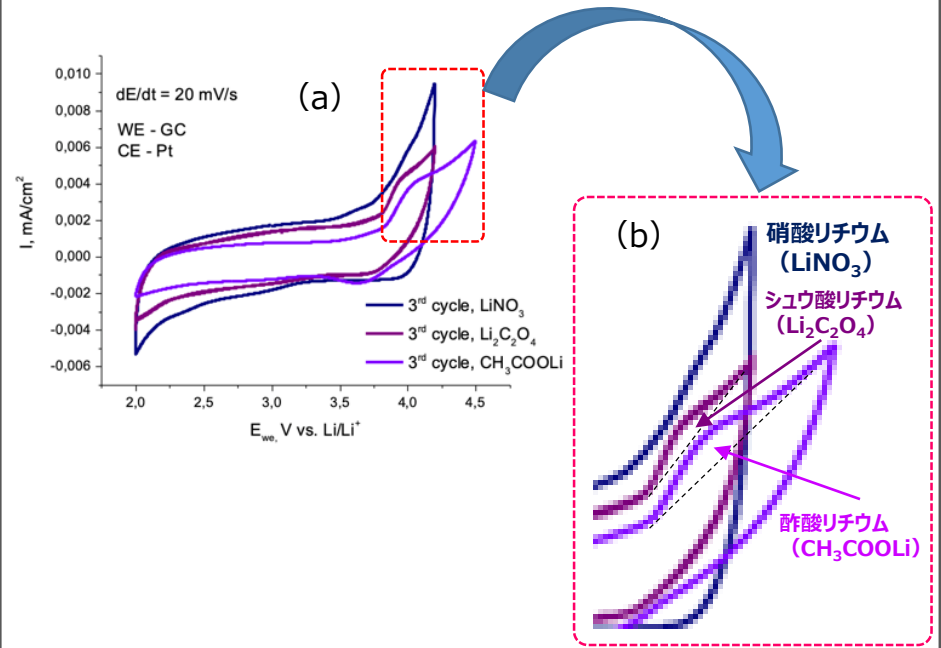


図4 3 極式セルによるLi補充塩検討結果
(a) 全体、(b) 拡大

題名	容量低下バッテリーの再生技術研究		
実施者	FM-Lab	期間	2019/4~2020/3

結果

③SEI除去条件最適化

SEIを除去するため、CO₂超臨界流体のみ(#1)とCO₂超臨界流体にACNを添加した場合(#2)、CO₂超臨界流体にACNと電解液を添加(#3)し、Li除去量を計測した。#3の条件でLiイオンが検出され(図5) 効果的に除去出来る事が示された。

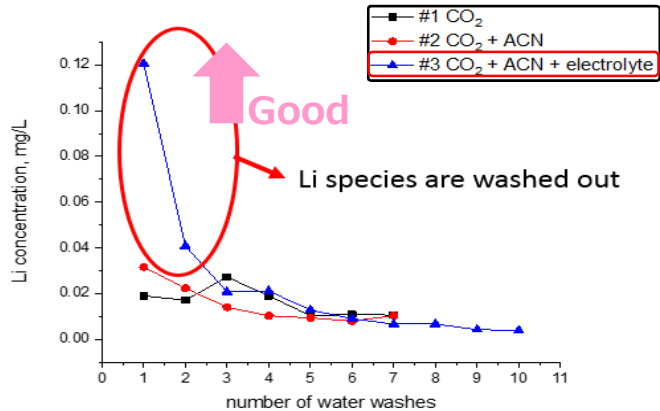


図5 CO₂超臨界流体によるSEI除去結果

④セル (FM-Lab製) による回復確認

初期値から80%劣化させた後、本研究で確認した回復処理を行った負極を用いたコインセル1,2と未処理の負極を用いたコインセル3,4で、充放電試験を行った結果を図6に示す。処理を行ったコインセル1が初期値に対して90%回復した。一方、コインセル2は回復せず、再現性が課題である。

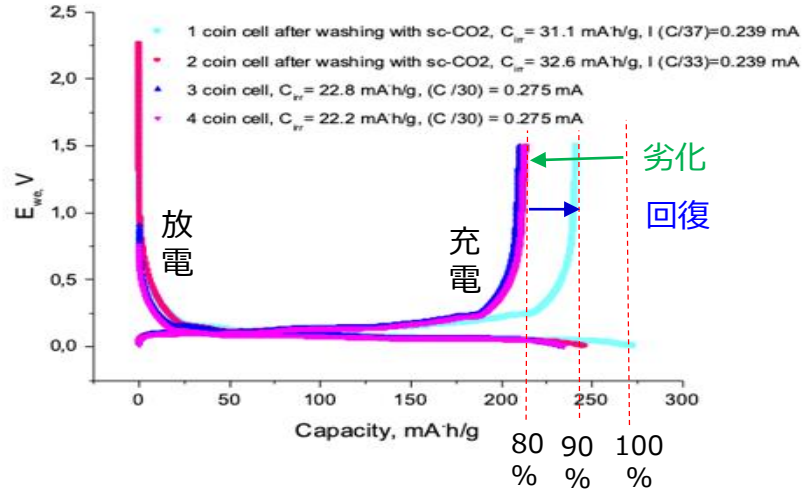


図6 セル (FM-Lab製) の回復確認試験

<将来の展望>

次年度の取り組み

ドライルームを使わず、本方式での容量回復が可能な専用セルを設計を行う

最終的なアウトプット

Step1：基礎研究レベル

容量低下したバッテリーの容量回復方法(主に負極)提示と本方法を特別な環境下(ドライルーム等)でなくてもできるセル構造

最終的なアウトプットの時期

2021年3月