

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	期間	2022/4~2023/3

課題

<取り組んだ課題>

②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応

<目的>

バッテリーのセル形状を維持したまま容量回復させる技術開発により、容量低下バッテリーのリサイクル費用を低減する。

<FY22成果>

バッテリーリサイクルは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。リサイクル料金低減のために非破壊での再生が理想であるが、これまで有効な手段がなかった。

本研究ではセル形状を維持したまま、容量低下の主要因である正極内のLiロスに対応可能な正極へ化学的なLi挿入手法(Liドーブ法、図2)の開発を行い、有効な回復剤 1-ブromo-4-フルオロナフタレン(図3)を見出した。

<課題>

- ①フルセルでの容量回復の確認
- ②有効な洗浄方法
- ③負極への影響

<取組体制>

関西大学 化学生命工学部 教授 石川正司
 特命助教 副田和位
 修士1年生 石川幸佑
 日産自動車総合研究所 白鳥一幸、戸田貴子

<取り組み>

- ① 二極式フラットセル用いたフルセルドープでの評価
- ② 使用済みラミネートセルに対するドーブ処理の検討
- ③ 洗浄方法の確立に向けた調査
- ④ 1-ブromo-4-フルオロナフタレンの蒸発/昇華条件調査
- ⑤ 再生処理プロセスの負極に対する影響の調査

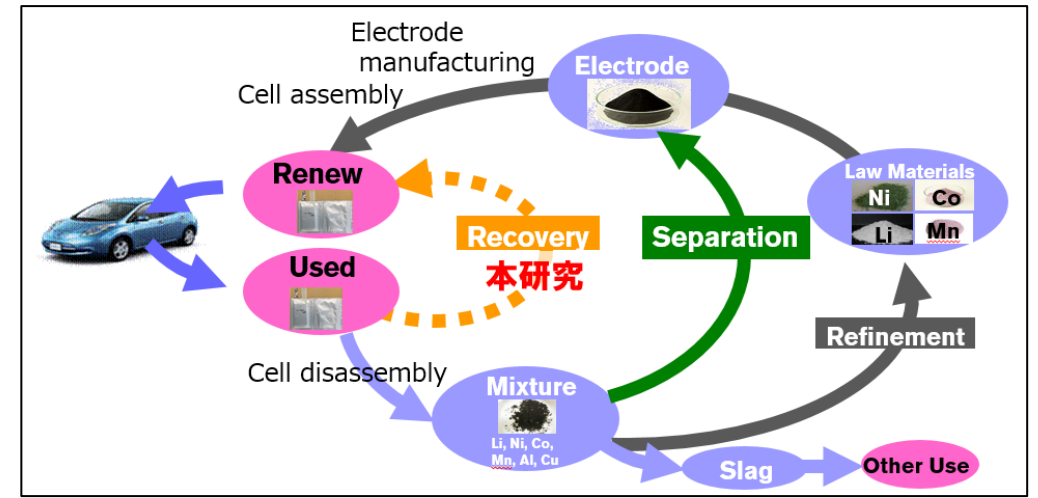


図1バッテリーリサイクルの流れ

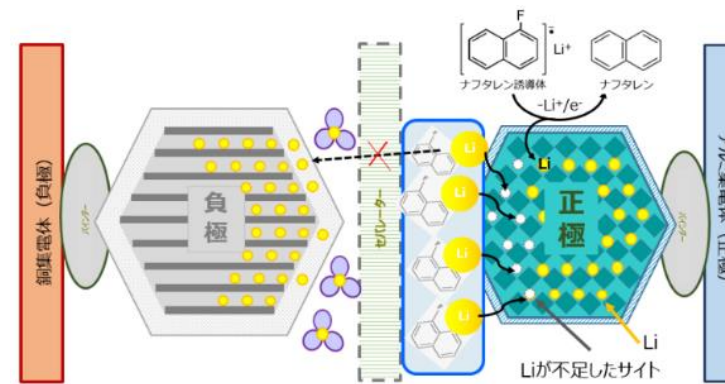


図2 ナフタレン誘導体による正極へのLiドーブイメージ

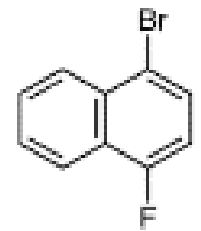


図3 1-ブromo-4-フルオロナフタレン

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	期間	2022/4~2023/3

結果

取り組み①：二極式フラットセル用いたフルセルドープでの評価

フルセルドープ後の充放電試験はpristine 電極を用いた場合に相当する初回充電容量が確認された。その後のサイクルについてもpristine 電極を用いた場合に相当する容量が確認され、フルセルでドープがすることが確認出来た。初回充電容量はドープ後 NMC は162 mAh g⁻¹、pristine NMCは158 mAh g⁻¹であった。リチウムドープ処理後のフルセルは pristine 電極を用いた際のフルセルの初回充電容量と同等であったことから、pristine NMC-111 に含まれるリチウムイオンと同程度の量のリチウムイオンがドープされたと考えられる。これらの結果から、リチウム-1-プロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を用いることにより、フルセルにおいて正極選択的にリチウムドープできることが確認された。

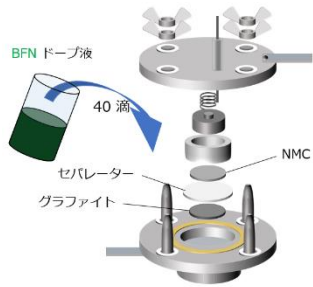


図4. 二極式フラットセルを用いたフルセル

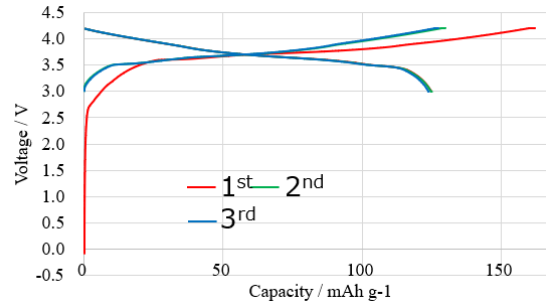


図5. フルセルドープ後の充放電試験結果

表1. 初回充電容量比較

正極材料	初回充電容量
ドープ後 NMC	162 mAh g ⁻¹
pristine NMC	158 mAh g ⁻¹

取り組み②：使用済みラミネートセルに対するドープ処理の検討

図7 にリチウムドープ処理後のラミネートセルの充放電試験の結果を示す。初回充電容量は 503 mAh g⁻¹ であり、ドープ処理前の充電容量と比較して異常な値が確認された。充電直後の電圧の急激な上昇は、残留リチウム-1-プロモ-4-フルオロナフタレニドが分解された過電圧であると考えた。また、その後電圧が停滞している間は、1-プロモ-4-フルオロナフタレンが、電池内で泳動し、容量が過剰にみられたと考えられる。さらに、その後電圧が 4.2Vまで上昇している時の容量は、ハーフセルでの確認試験からもリチウムイオンの移動による容量及び、1-プロモ-4-フルオロナフタレンの分解反応と泳動が複合的に起こっている事を確認し、十分なセルの洗浄が必要であることが示された。

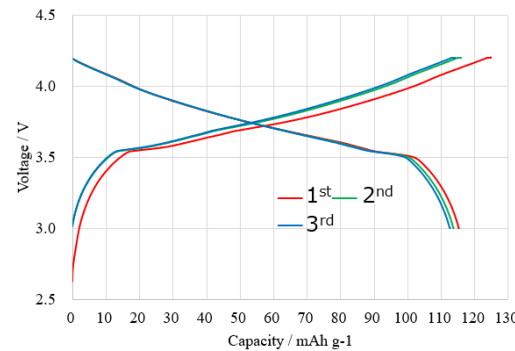


図6 使用済みラミネートセルの充放電試験結果

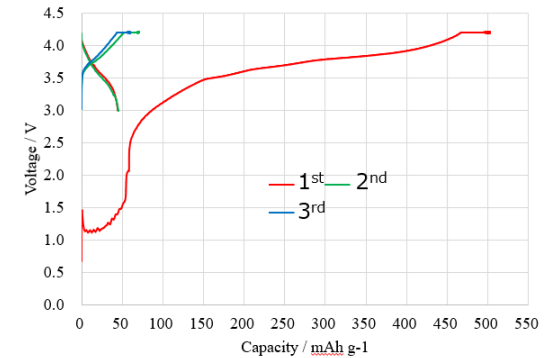


図7 リチウムドープ処理後の使用済みラミネートセルの充放電試験結果

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	期間	2022/4~2023/3

結果

取り組み③：洗浄方法の確立に向けた調査

③-①_洗浄液の選定

洗浄液候補としてMTHP、THFの検討を行った。図7に MTHPを加えたもの及び、図8THFを加えたものの充放電試験の結果を示す。MTHP が電解液と同程度混在している場合、電解液のみを用いた場合と同程度の容量が確認された。一方で、THFが電解液と同程度混在している場合、大きな不可逆容量が確認された。また、充電曲線も電解液のみを用いた場合と比較して異なり、副反応が進行した可能性が考えられる。洗浄液は MTHP を用いることで、充放電試験に影響を及ぼさないことが確認された。

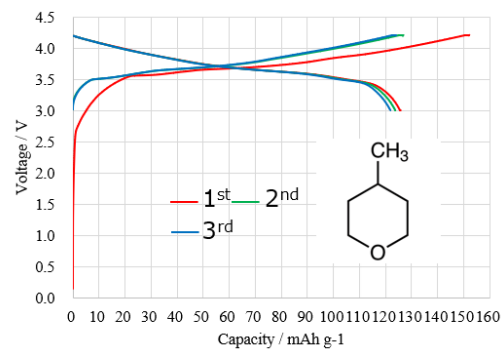


図7 MTHP添加フルセルドープ充放電試験

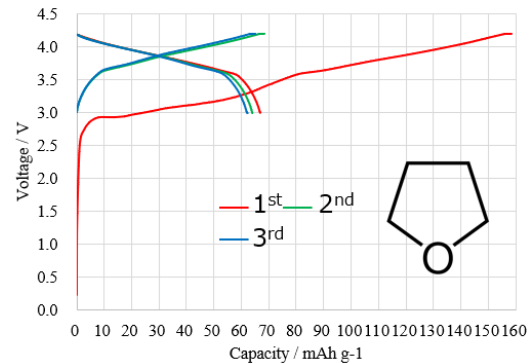


図8 THF添加フルセルドープ充放電試験

③-2_洗浄後の充放電処理検討

洗浄後、再度通常の充放電処理を行うと除去しきれない残存する回復液による異常充電が生じるケースがあるため、洗浄後の充放電処理を検討した。図9に処理試験結果、図10にpristine 電極使用したフルセル充放電試験結果を示す。図9は、MTHPで5回洗浄後に再度充放電試験の前に3.0Vまで1C、その後4.2Vまで0.1C、その後電流値が1/10になるまでCV_0.1 C (1 C = 160 mA g⁻¹)と初回大電流を流した。その後、正常にサイクルが回ることを確認した。

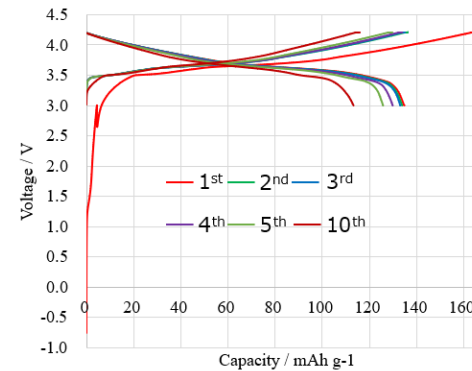


図9 ドープ後充放電試験

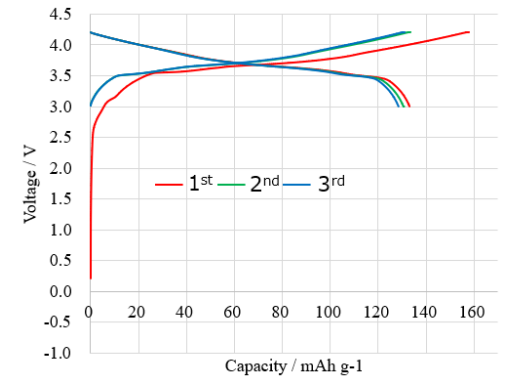


図10 pristine 電極使用したフルセル充放電試験結果

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	期間	2022/4~2023/3

結果

取り組み④ 1-ブromo-4-フルオロナフタレンの蒸発/昇華条件調査

リチウムドープ処理後、回復剤の1-ブromo-4-フルオロナフタレンを完全に除去するために、加熱、真空引きを行うことで、蒸発させることを検討した。図11.(a)、(b) はそれぞれ真空環境化、約 17 時間後の 50℃ に加熱した 1-ブromo-4-フルオロナフタレン及び、80℃ に加熱した 1-ブromo-4-フルオロナフタレンの様子である。50℃ に加熱した場合、1-ブromo-4-フルオロナフタレンの液滴は容器の下に溜まっており、80℃ に加熱した場合の方が蒸発しやすいことが確認された。また 80℃ に加熱したものは、容器の上部に液滴が確認されたため、口の広い容器に変えて、同様の実験を行った。その時の様子を図11 (c) に示す。約 0.1 g の1-ブromo-4-フルオロナフタレンは、約 17 時間後完全に蒸発した。また、比較として、常温環境下、約 17 時間真空引きした際の結果を図11 (d) に示す。常温において、真空引きをした場合でも 1-ブromo-4-フルオロナフタレンは昇華しないことが確認された。これらの結果から、1-ブromo-4-フルオロナフタレンは 80℃ 環境下において真空引きを行うことで完全に蒸発させることができることが確認された。

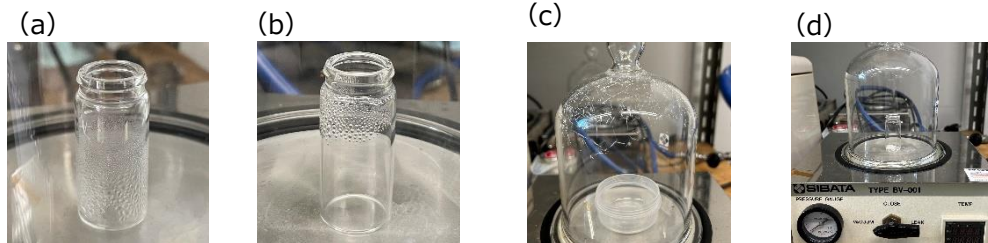


図11 1-ブromo-4-フルオロナフタレンの蒸発条件試験結果

取り組み⑤ 再生処理プロセスの負極に対する影響の調査検討

劣化セル（単相ラミネートセル）の負極を用いて、影響が負極で考えられる①ドープ液溶媒であるナフタレン系溶媒による、負極SEIの剥離、溶解作用。②ドープ液除去効果が高いMTHP溶媒の他、様々な洗浄液（DMC、EMC、DEC）を使用することによるSEIへの影響。2点について、検討するために図12に示す、電解液と割合について調査した。その結果、EMC単独①は他の2種と比べて特性が大きく劣った。（クーロン効率率が2%以上低い）EC添加②③④入れる量が多いほど容量、効率ともに低下。MTHPを併用しても改善の効果がなかった。電解液での洗浄⑤容量、効率ともに大きく低下。添加剤で若干低下率は改善されるが他の洗浄溶媒の特性結果に至らない。鎖状カーボネート+MTHP⑥⑦⑧・容量、効率ともに最も良好。比率はMTHPが少ないほうが良好。鎖状カーボネート：MTHP = 7 : 3 で最適。この組成の場合、鎖状カーボネートの種類は選ばず良好である。黒鉛負極への影響が最も少ない洗浄溶媒は鎖状カーボネート：MTHP = 7 : 3 であった。

<鎖状カーボネート単独>			
①	DMC	DEC	EMC
<EC添加>			
②	EC + DMC (3 : 7 v/v)	EC + DEC (3 : 7 v/v)	EC + EMC (3 : 7 v/v)
③	EC + DMC (1 : 1 v/v)	EC + DEC (1 : 1 v/v)	EC + EMC (1 : 1 v/v)
④	EC + DMC (2 : 8 v/v)	EC + DEC (2 : 8 v/v)	EC + EMC (2 : 8 v/v)
<電解液での洗浄>			
⑤	1M LiPF ₆ +EC:DEC / 3:7	1M LiPF ₆ +EC:DEC / 3:7 +VC 1wt%	
<鎖状カーボネート+MTHP>			
⑥	DMC + MTHP (1 : 1 v/v)	DEC + MTHP (1 : 1 v/v)	EMC + MTHP (1 : 1 v/v)
⑦	DMC + MTHP (3 : 7 v/v)	DEC + MTHP (3 : 7 v/v)	EMC + MTHP (3 : 7 v/v)
⑧	DMC + MTHP (7 : 3 v/v)	DEC + MTHP (7 : 3 v/v)	EMC + MTHP (7 : 3 v/v)

図12 負極に対する影響の調査洗浄液と混合割合

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	期間	2022/4~2023/3

結果

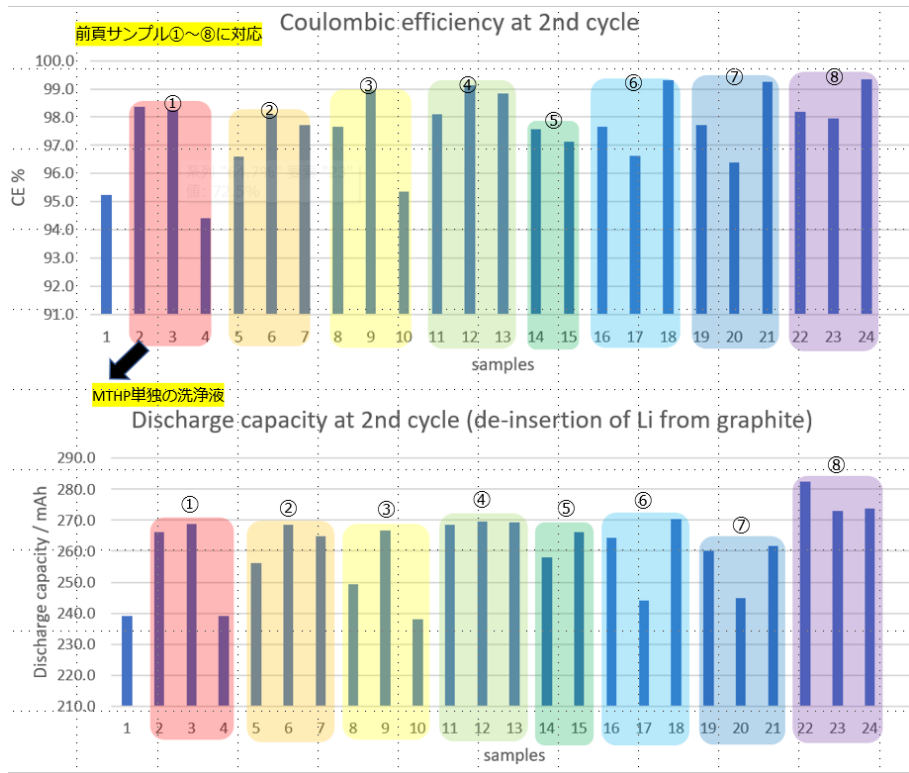


図13 再生処理プロセスの負極に対する影響の調査結果