

2023年3月31日

報告書

実施期間 2022年7月25日～2023年3月31日

容量低下バッテリーの再生技術の検証

ビークルエナジージャパン株式会社

鈴木 修一

高橋 宏文

田中 伸芳

綱木 拓郎

森下 拓磨

概要

名称

容量低下バッテリーの再生技術の検証

実施期間

2022年7月25日～2023年3月31日

開発/調査 代表者

ビークルエナジージャパン株式会社 設計開発本部

担当部長 鈴木 修一

実施者

ビークルエナジージャパン株式会社 設計開発本部

主任技師 高橋 宏文

主任技師 田中 伸芳

主任技師 綱木 拓郎

技師 森下 拓磨

目的

容量低下バッテリー再生技術の実用化に向け、実セル・モジュールレベルでの課題を検討する。

実施内容

1. 液交換可能な実セルの設計・試作
2. 実セルによる容量回復効果の検証
3. 液交換セル用モジュールの設計コンセプト作成
4. 液交換セル・モジュールのための追加部品コスト試算

成果

1. 容量回復に必要な液交換プロセスの課題を考慮した実セルを設計・試作し、機能することを確認した。
2. 設計・試作した液交換可能な実セルにて、劣化による容量低下が回復剤（リチウム1ブ
ロモ4フルオロナフタレニド）によって回復することを実証した。
3. 液交換セル用モジュールの設計コンセプトを作成した。
4. 液交換セル、モジュールの追加部品コストを試算し、車両あたり¥2,000以下と見積もった。

(詳細 技術報告書参照)

以下、詳細 技術報告書フリーフォーム

目次

1. 背景と目的	5
2. 液交換可能な実セルの設計・試作.....	6
3. 実セルによる容量回復効果の検証.....	8
4. 液交換セル用モジュールの設計コンセプト.....	12
5. 液交換セル・モジュールのための追加部品コスト試算.....	13
6. まとめと今後の課題.....	13
7. 参考文献	13

1. 背景と目的

バッテリーリサイクル技術の確立に向け、日産自動車殿、関西大学殿の2021年度共同研究により、回復剤の添加による容量回復方法が見出された¹⁾。本手法は、劣化による正極内のリチウム損失に対し、正極のみにリチウムドープ可能な回復剤（リチウム1ブロモ4フルオロナフタレニド）を添加するものであり、回復剤の添加による回復効果は小型ラミネートセル（電極サイズ60×30mm、単層）で実証された。

一方、車載用の実セルにおいては、電極は前述のラミネートセルより面積が2桁大きく、且つ、捲回あるいは積層され、セル缶に納められた構造を持つ。本技術の事業化を検討するに際しては、このような実セルにおいて、劣化後に電解液を除去、回復剤を注液した後、除去、更に新しい電解液に液交換可能なセルを設計し、これを用いて容量回復効果が得られることを検証する必要がある。また、車載用バッテリーではセルは複数束ねられ、電気的に結合された構造体（モジュール）として使われるため、セルの液交換が可能なモジュール設計であることが要求される。加えて、液交換可能なセル・モジュール設計とした場合の追加部品コストを把握することも、事業化に向けた課題となる。

そこで、本検討では、回復剤によるバッテリーリサイクル技術の実用化に向け、上記課題を解決することを目的に、下記の項目を実施した。

- ・液交換可能な実セルの設計・試作
- ・実セルによる容量回復効果の検証
- ・液交換セル用モジュールの設計コンセプト作成
- ・液交換セル・モジュールのための追加部品コスト試算

2. 液交換可能な実セルの設計・試作

図1に、現行セルの外観を示す。フタに注液口が設けられており、セル製造時に電解液を注入した後、注液栓によって溶接封止される。そのため、製造後に液交換は不可能な構成となっている。

図2に、容量回復プロセスを示す¹⁾。劣化により容量低下したセルを開封し(Step 1)、古い電解液を排出(Step 2)、洗浄溶媒にて洗浄する(Step 3)。その後、回復剤を注入して容量を回復(Step 4)させた後、回復剤を排出(Step 5)、洗浄溶媒にて洗浄する(Step 6)。この後、セルを機能させるために新しい電解液を注入し(Step 7)、封止して完了となる(Step 8)。

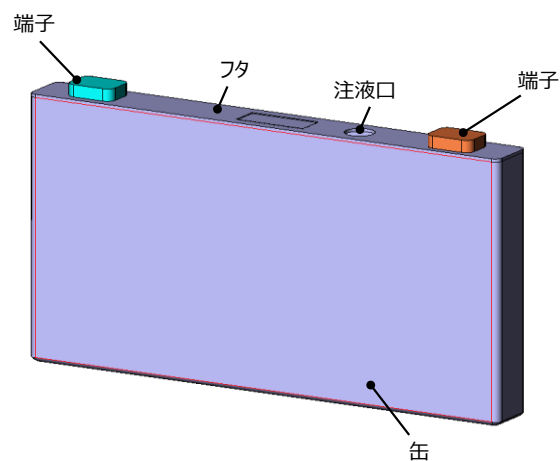


図1 現行セル

ステップ ^o	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5	Step 6	Step 7	Step 8
工程	セル開封	電解液 排出	洗浄	回復剤 注入	回復剤 排出	洗浄	電解液 注入	セル封止
液	古い電解液	-	洗浄溶媒	回復剤	-	洗浄溶媒	新電解液	新電解液
模式図								

図2 容量回復プロセス

図3に、容量回復プロセスを可能とするよう設計した液交換セルを示す。ネジ式中空ピンを、フタと缶底の2カ所に配置し、排液時の気液置換を容易にするとともに、注入、排出の繰り返しプロセスを可能とした。また、金属キャップ内にはOリングを設置し、電解液の漏液を防ぐ構成とした。

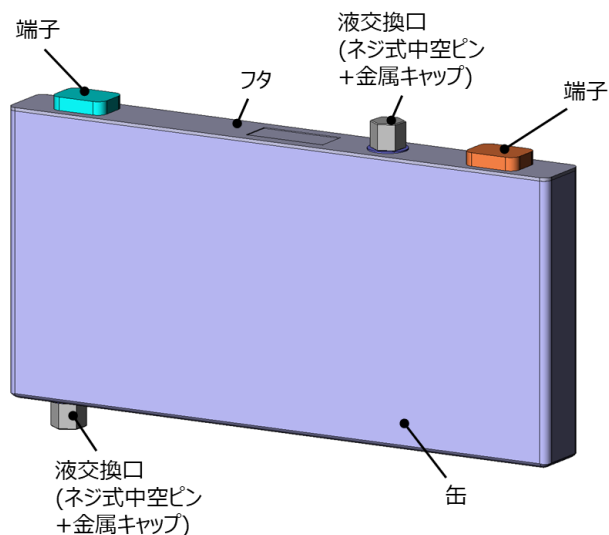


図3 液交換可能なセル

前述した設計に基づき、液交換可能な実セルを試作した。図4に、外観写真を示す。ネジ式中空ピンは、溶接によりフタと缶底に取り付けてある。フタに取り付けてあるネジ式中空ピンから電解液を注入し、金属キャップをネジ締めることで漏液なく封止できることを確認した。また、フタと缶底の金属キャップを取り外すことで、気液置換が容易で、ほぼ残液なく電解液を排出できることを確認した。次章の容量回復効果の検証には、本セルを用いて実験を行った。

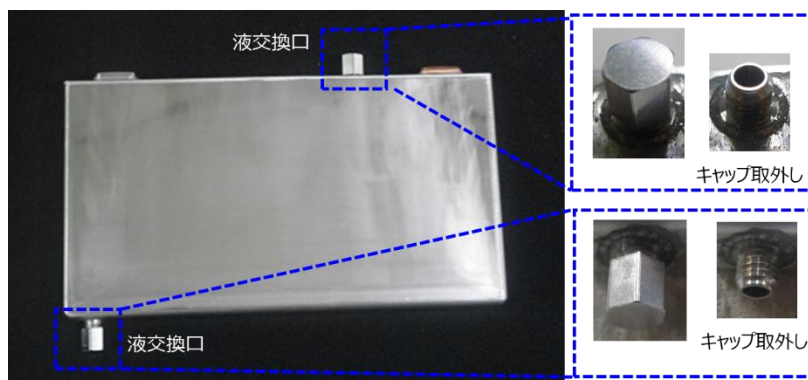


図4 試作した液交換可能なセルの外観写真

3. 実セルによる容量回復効果の検証

表1に検証実験に供した2種のサンプル仕様を示す。始めに、容量回復効果を確認するために、事前劣化処理として高温で加速劣化を施した。次に、種々の条件で容量回復処理を実施した。表1のStep番号は図2に示すものである。ここでリファレンスは、回復剤を添加しない条件とし、開封、古い電解液の排出、洗浄、新しい電解液の注入、封止のみとした。回復剤添加セルは、これに加えて回復剤を添加する処理を加えた。回復剤は、4-メチルテトラヒドロピランに1ブロモ4フルオロナフタレニドを1mol/lとなるよう混合し、1ブロモ4フルオロナフタレニドと同モルの金属リチウムを溶解させて作製したもの¹⁾を用いた。また、添加量は10gとした。回復剤は室温、100%SOCの条件にて添加した。

表1 容量回復効果の検証実験に供したサンプル

No.	名称	劣化処理条件	容量回復処理
1	リファレンス	高温保存	Step 1, 2, 3, 7, 8 (回復剤添加なし)
2	回復剤添加セル	↑	Step 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 (回復剤10g添加)

図5に、回復処理中 (Step 4) のセル電圧推移を示す。リファレンスについては当該期間において処理は施さず、通常の自己放電が生じているのみであり、ほとんど電圧変化が認められなかった。一方、回復剤添加セルは顕著なセル電圧の低下が見られた。この結果は、正極へリチウムドープされることによる正極電位の低下、すなわち容量回復に伴う効果か、回復剤によるレドックスシャトルによる影響か、いずれかによるものと推定された。

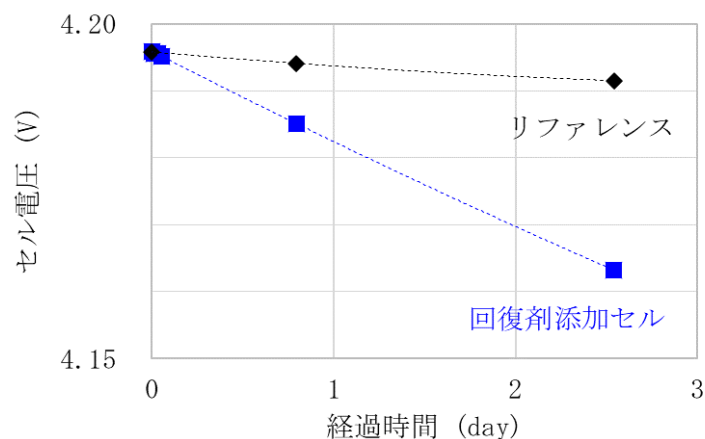


図5 回復処理中のセル電圧推移

図6は、劣化前の初期容量に対する劣化後および新電解液への交換または回復処理後の容量測定結果を示す。リファレンスでは新電解液への交換によりわずかな容量回復効果が見られた。更に回復剤添加セルでは、リファレンスと比較してより大きな容量回復効果が見られた。

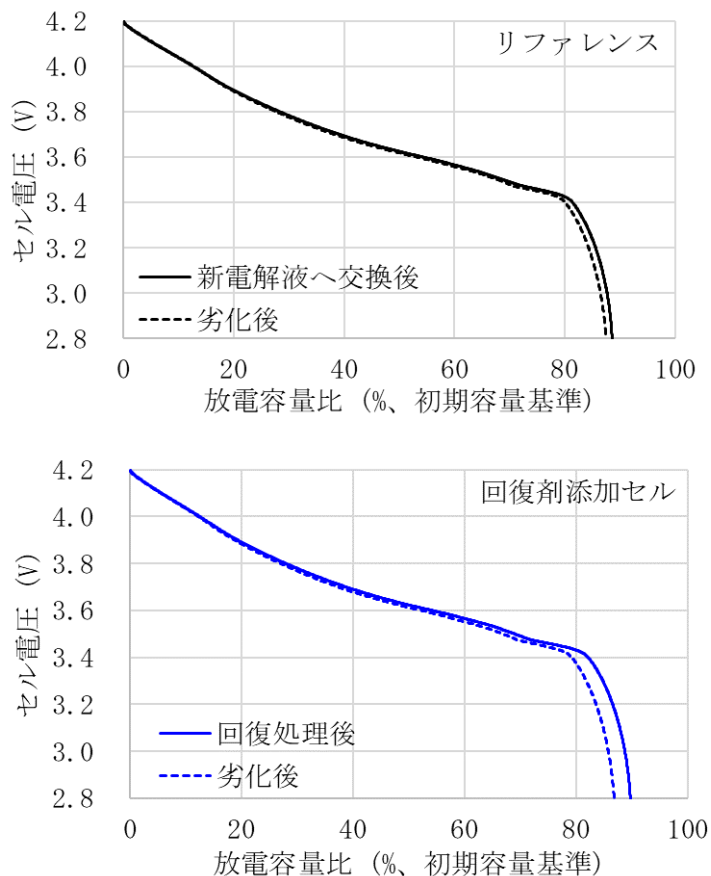


図6 容量回復処理前後の放電カーブ比較

表2は容量維持率の詳細である。リファレンスにおいて新電解液への交換で得られた容量回復効果は1.1%程度であった。回復剤添加セルでは2.9%の容量回復効果が得られ、1.8%程度が回復剤の効果と考えられた。以上の結果から、回復剤の効果を実証することができた。

表2 容量回復処理前後の容量維持率

No.	名称	容量維持率 (%)		
		劣化前	高温加速劣化保存後 (劣化後)	新電解液への交換後 /回復処理後
1	リファレンス	100	87.5	88.6
2	回復剤添加セル	100	86.9	89.8

次に、回復剤が正極内のリチウムイオン損失を補償したことを実証する目的で回復剤添加セルの容量回復処理前後の放電曲線を解析した。図7に解析結果を示す。新電解液へ交換したのみのリファレンスでは、差異が見られなかった。一方で、容量回復効果が見られた回復剤添加セルでは、正極電位の変化が見られ、正極へのリチウムドーピングが生じたことによると推定される正負極の電位の相対位置が変化した結果となった。回復剤添加セル(拡大)は、正極電位およびセル電圧の充電領域の拡大図である。この変化により、充電時の正負極電位に変化が生じ、充電可能な範囲が拡張されたことで容量が回復したと考えられる。なお、放電曲線解析の詳細に関しては先行文献²⁾を参照されたい。

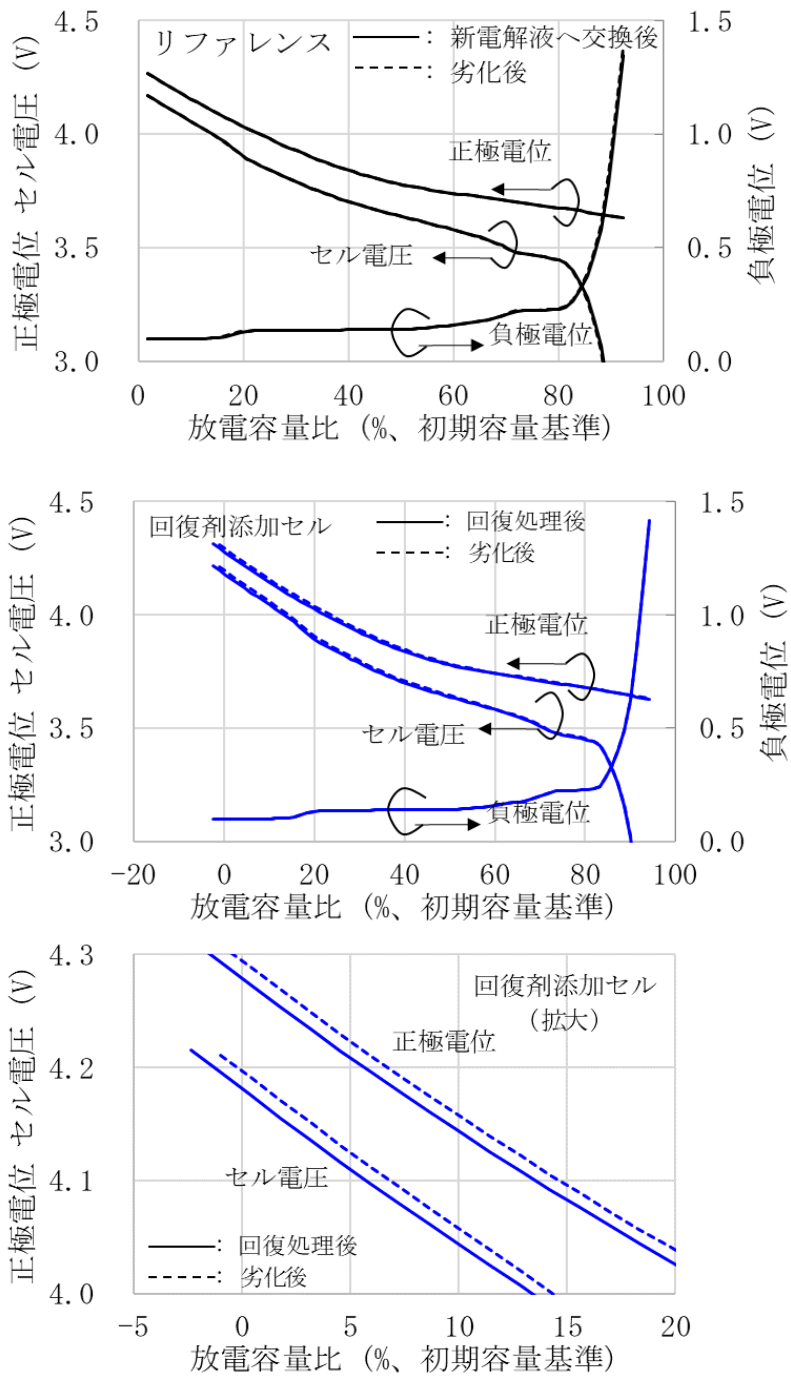


図7 放電曲線の解析結果

4. 液交換セル用モジュールの設計コンセプト

図9に、液交換可能なセルを用いたモジュール設計コンセプトを示す。通常、モジュール内では、セルの端子間が溶接等で接続されており、解体してセルを取り出すことは困難であることから、モジュール状態でセルの液交換口(中空ピン)にアクセス可能な構造とすることが必要である。そのため、本モジュール設計のコンセプトでは、ガスダクトの幅を狭めることでセルのフタにある液交換口へのアクセスを可能とするとともに、バスバーケースの液交換口側に壁を設けることで、液交換時に液が端子側に流れ込むことを抑制した(図9(a))。また、スペーサー底面に穴を設け、セル缶底の液交換口へのアクセスを可能とした(図9(b))。エンドスペーサー底部については、セル缶底の液交換口を浮かせるように垂直方向の寸法を拡大し、床面との干渉を無くす構成とした(図9(c))。

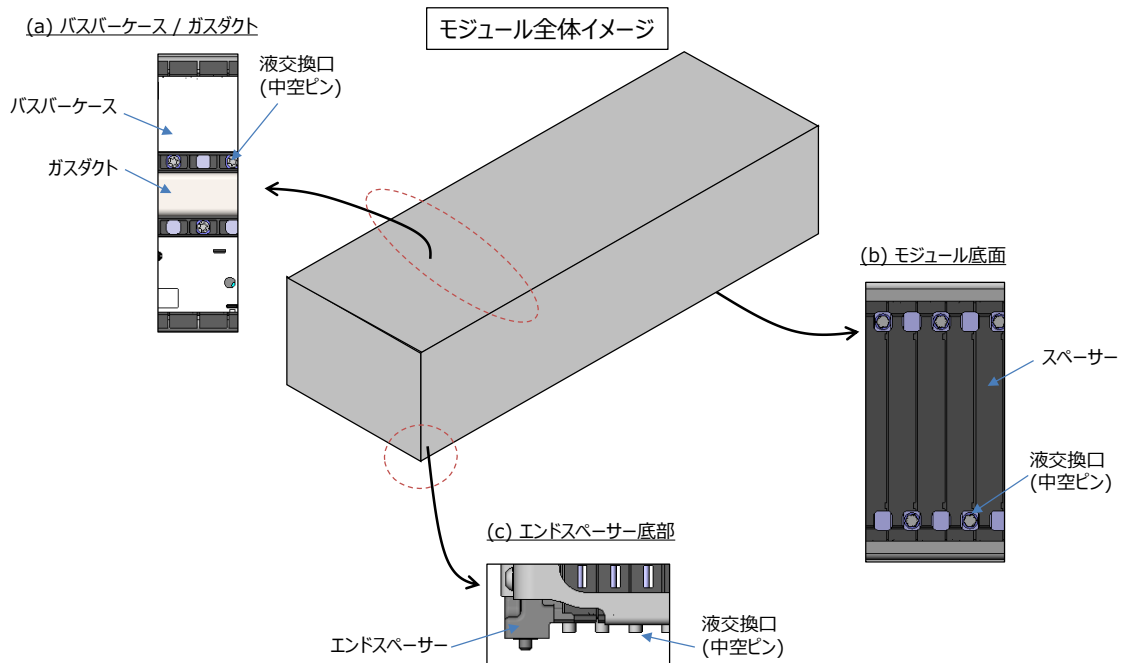


図9 液交換可能なセルを用いたモジュール設計コンセプト

5. 液交換可能なセル・モジュールのための追加部品コスト試算

液交換可能なセル（図4）とモジュール（図9）の追加部品コストを見積もった。セルの追加部品は金属キャップ、ネジ式中空ピン、Oリング各2個であり、これらのコストを試算した。また、モジュールにおいては、追加部品は生じないが、各部品のサイズや形状変更により部品コスト差額が生じる。セル缶底の液交換口（中空ピン）の干渉を抑制するためのエンドスペーサー寸法の拡大、およびバスバーケースに液交換口とガスダクトを遮る壁を追加したことによる追加部品コストを試算した。その結果、セルとモジュールを合わせて、車両あたり¥2,000以下と見積もられた

6. まとめと今後の課題

容量低下バッテリー再生技術の実用化に向け、実セル・モジュールレベルでの課題を検討し、以下の結果を得た。

1. 容量回復に必要な液交換プロセスの課題を考慮した実セルを設計・試作し、機能することを確認した。
2. 設計・試作した液交換可能な実セルにて、劣化による容量低下が回復剤（リチウム1プロモ4フルオロナフタレニド）によって回復することを実証した。
3. 液交換セル用モジュールの設計コンセプトを作成した。
4. 液交換セル、モジュールの追加部品コストを試算し、車両あたり¥2,000以下と見積もった。

今後の課題として、液交換による容量回復のプロセスコストの算出が挙げられる。

7. 参考文献

- 1) 石川 正司、福田 和位、石川 幸佑、「容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究」報告書、2022年3月
- 2) K. Honkura et al., *J. Power Sources*, **196**, 10141 (2011)