

2024年6月26日
株式会社 豊田中央研究所

リチウムイオン二次電池の不活性化技術を開発
～リサイクル時の発熱等のリスク低減に貢献する新手法～

株式会社 豊田中央研究所は、リチウムイオン二次電池(Lithium-ion Battery、以下 LiB)のリサイクル時のリスクを低減する、新たな電池不活性化技術「iSleep™」を開発しました。廃棄 LiB 内ヘレドックスシャトル※1 剤(以下、RS 剤)を添加し、残存電圧を 0V 近くまで放電させる技術で、LiB の解体・破砕時における発熱等のリスク低減に貢献します。

この研究成果は、Springer-Nature の論文誌「Scientific Reports」に 2024 年 2 月 11 日付でオンライン掲載されました。

【研究のポイント】

- LiB の解体・破砕を伴うリサイクルでは、LiB の残存電圧の放電や析出したリチウム(以下、Li)金属の除去といった電池不活性化の前処理が必要
- 正極と負極を電気化学的に内部短絡※2 させることで、残存電圧を 0V 近くまで放電するとともに、析出した Li 金属も溶解させる RS 剤を発見
- LiB リサイクル時のリスク低減により、資源の有効活用や製造時の環境負荷低減に貢献

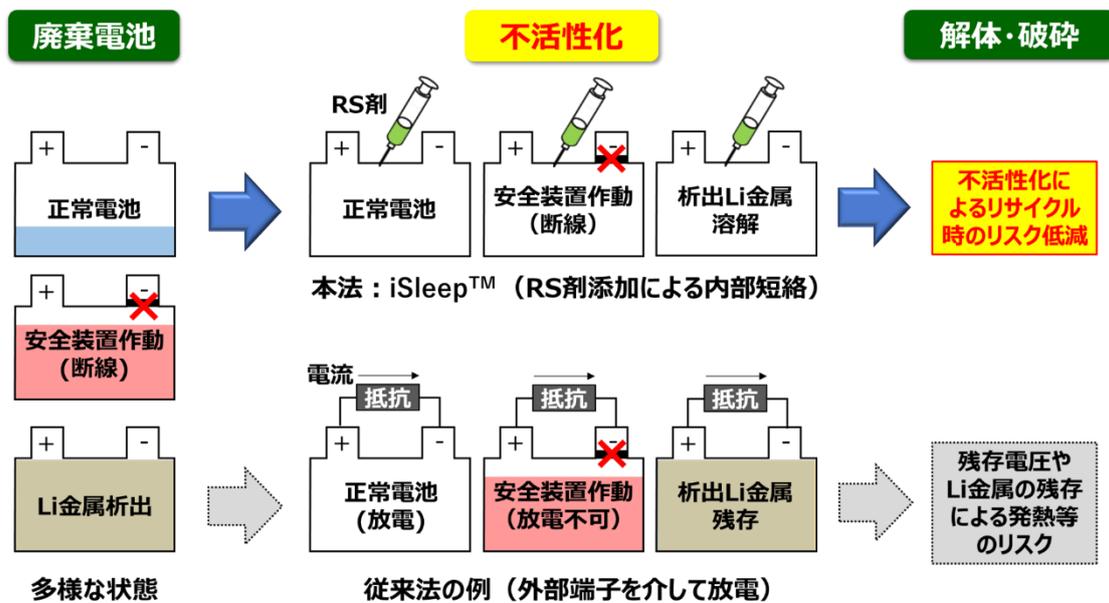


図 1 廃棄 LiB の不活性化手法の比較

上:本法 iSleep™(RS 剤の添加)、下:従来手法(正極と負極の外部端子を導通させ放電)

<背景>

電動化の加速や再生可能エネルギーの普及に伴い、LiB の需要が急速に拡大しています。一方で、現在広く使われている LiB には貴重な金属資源が多く含まれること、材料調達時の CO₂ 排出量が多いことから、廃棄 LiB のリサイクルプロセスの確立は重要な課題となっています。

このリサイクルプロセスは、乾式精錬、湿式精錬^{※3} に大別されます。現状では加熱による不活性化が一般的ですが、環境負荷の観点から加熱を用いない湿式精錬が求められています。

その湿式精錬では、LiB の解体・破碎を伴うため、作業時のリスクを低減することが重要です。例えば、電圧が残った状態で LiB を破碎すると、LiB が発熱することがあります。また、LiB 内部で Li が金属として析出している場合、解体・破碎時に Li 金属が空気中の水分と接触して激しく反応する恐れがあります。こうしたリスクを減らすためには、放電や Li 金属の除去といった前処理を行い、廃棄 LiB を不活性化することが必要です。

しかし、従来の不活性化方法の多くは、電池の外部端子を介して放電するもので、電気回路が断線している電池や Li 金属が析出^{※4}した電池には適用が困難という問題点がありました。そこで当社の研究チームは、電池の内部短絡に着目し、従来法の欠点を克服する新たな不活性化方法を提案しました。

<研究内容と成果>

本研究では、フェノチアジンという有機化合物が RS 剤として機能し、LiB の内部短絡を誘発することを発見しました。RS 剤は(1)LiB の正極に電子を渡して酸化され、(2)電解液中を移動して、(3)LiB の負極から電子を受け取り還元される、という一連のシャトル反応を繰り返す性質があります(図 2)。この RS 剤を LiB に添加することで、電池内部での負極から正極への電子の移動、つまり内部短絡を誘発することが可能になります。

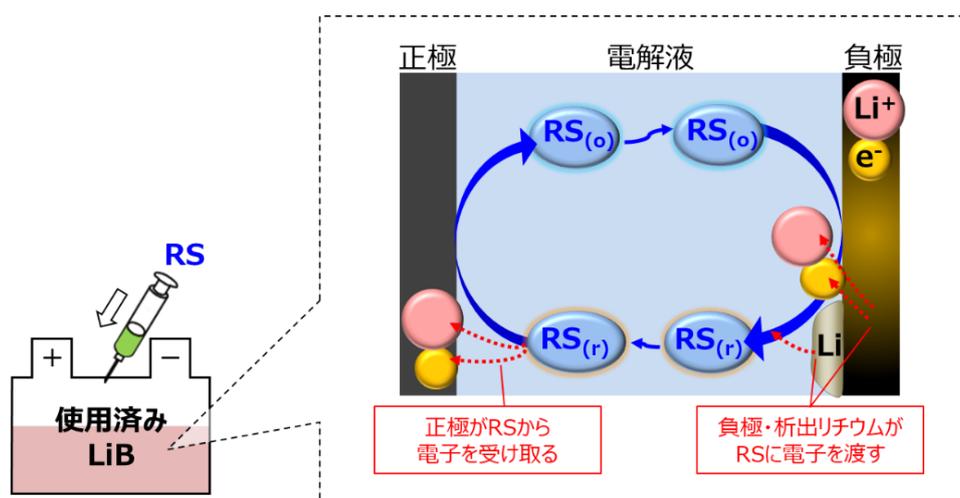


図 2 RS 剤の添加による電池の不活性化メカニズム。

図中の RS_(o)、RS_(r)はそれぞれ RS の酸化状態、還元状態を示す。

本研究では原理検証のため、4.1Vまで充電した試験用 LiB に小さな穴を開け、RS 剤を含む溶液を添加しました。セル容量の 10%に相当する RS 剤を添加したところ、74 時間かけて電圧が 0.1Vまで低下することが分かりました(図 3 左)。また、一連の反応の中で、負極表面に析出した Li 金属が Li イオンとして溶け出し、正極に取り込まれることを実験的に確認しました(図 3 右)。

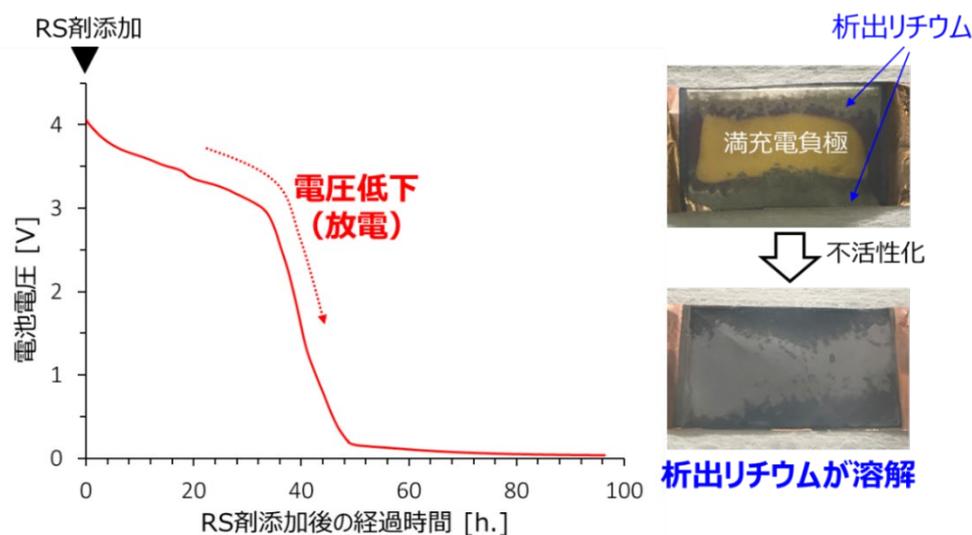


図 3 左:RS 剤添加後の試験用 LiB の電圧変化。
右:RS 剤による放電前後の試験用 LiB の負極表面の様子。

<本研究の意義、今後への期待>

本研究で開発した RS 剤を用いた不活性化技術は、内部短絡を引き起こすことで LiB を放電させるため、断線した LiB においても放電が促進されることで、リサイクル時のリスクを低減することが期待されます。また、析出した Li 金属がイオン化して正極に取り込まれることで、Li 金属と空気中の水分との接触を抑制することに寄与するだけでなく、Li 資源の効率的な回収が期待されます。本技術は、持続可能な資源の循環を促進し、電池循環システム(図 4)の実現に貢献します。

【論文情報】

タイトル:Battery Deactivation with Redox Shuttles for Safe and Efficient Recycling

掲載誌:Scientific Reports

著者:三木田梨歩*¹、鈴木彰敏*¹、近藤広規*¹

*1: 豊田中央研究所

DOI:<https://doi.org/10.1038/s41598-024-53895-3>

【問合せ先】

株式会社 豊田中央研究所

総合企画・推進部 広報室

<https://www.tytlabs.co.jp/contact/toiawase.html>

【補足情報】

- ※1. レドックスシャトル:電池内部に存在する酸化還元種(本研究ではフェノチアジン)が正極と負極の間で酸化と還元を繰り返すこと(図 2)。
- ※2. 短絡:電気回路において電位差のある2点が、導線など非常に小さな負荷を介して電氣的に接続された状態のこと。LiB においては、主に充電状態の正極と負極が導通した状態を指し、特に電池の外側で正極端子と負極端子が導通することを「外部短絡」、電池の内部で正極と負極が導通することを「内部短絡」と呼びます。
- ※3. 乾式精錬:高温(>1000℃)での熱処理によって電池を合金とスラグに変質・分離し、Ni、Co、Cu などを回収する工法。湿式精錬:比較的低温での加熱もしくは非焙焼(外部放電など)の不活性化、及び破碎、選別を経て電極材料を分離した後、酸で溶解させ、必要な金属又は不必要な金属を分離する工法。
- ※4. リチウム金属の析出:LiB の過充電等により、負極表面に金属状態のリチウムが生成すること。

(ご参考) 電池循環システムにおける研究プロジェクト

株式会社 豊田中央研究所では、車載用二次電池の、持続可能な資源循環、安心・安全な電池管理、使用済み電池の再利用を促進することで、電池を社会で循環させ、その価値を最大限に引き出すための研究プロジェクトを推進しています。

当社が蓄積してきた電気化学、材料工学、電気工学、制御工学などの要素技術を融合し、電池材料の探索から電源システムの応用開発までを一体的に取り組むことで、カーボンニュートラルとサーキュラーエコノミーが両立した持続可能な循環型社会の実現に貢献していきます。

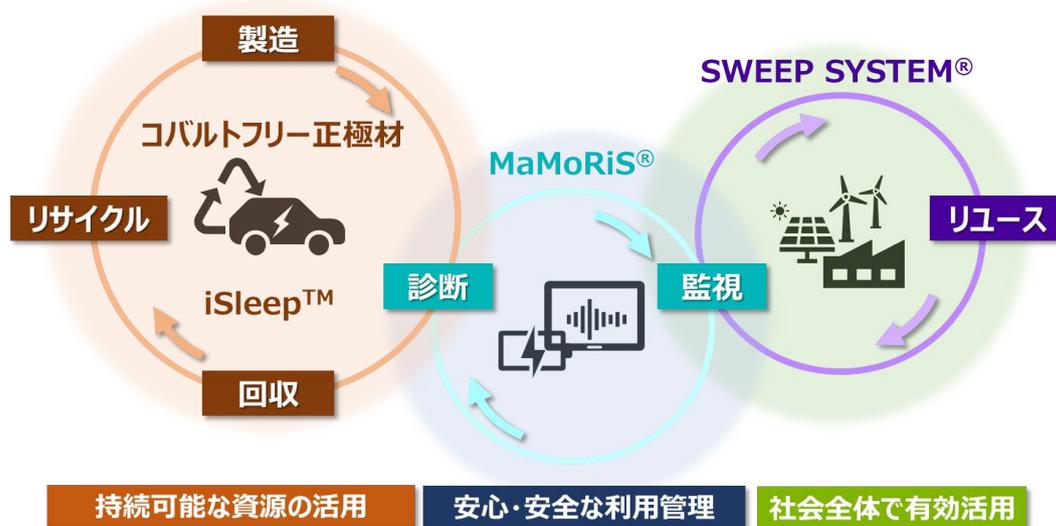


図 4. 電池循環システムにおける研究プロジェクトのイメージ図

<関連研究>

- ・ SWEEP SYSTEM® [中古電池を無駄なく使い切る技術を開発！～再生可能エネルギーによる電力の蓄電・供給に活用～ | お知らせ | 株式会社 豊田中央研究所 \(tytlabs.co.jp\)](#)
- ・ MaMoRiS® [世界初、リチウムイオン二次電池を長期利用するための健全性診断技術を開発～リアルタイムかつ非破壊でリチウム金属析出の有無を診断することに成功～ | お知らせ | 株式会社 豊田中央研究所 \(tytlabs.co.jp\)](#)
- ・ コバルトフリー正極材 [コバルト、ニッケルフリーの高性能リチウムイオン電池正極材料を創発～マンガン系材料への非金属元素導入による長寿命化・高容量化を実証～ | お知らせ | 株式会社 豊田中央研究所 \(tytlabs.co.jp\)](#)

以上