

電気パルスによるリチウムイオン電池正極分離における集電体温度基礎的検討

○照屋海人¹、林秀原²、小板丈敏³、浪平隆男⁴、所千晴^{3,5}

1)早稲田大学大学院 創造理工学研究科 2)日本文理大学 工学部 3)早稲田大学 理工学術院

4)熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 5)東京大学大学院 工学系研究科



□ 背景

- ・ リチウムイオン電池(LiB)の需要増加している
- ・ 将来的に使用済みLiBのリサイクルが必要となる

リサイクルのための効率的な分離技術が求められる

◆ 電気パルス法によるLiB正極の分離

水中でLiB正極に高電圧を印加することで、集電体(Al箔)がジュール熱によって温度上昇し、活物質のバインダー(PVDF)が融解され、Al箔と活物質層が界面剥離する

<利点>

- ✓ Al箔と活物質が容易に選別できる
- ✓ 従来の焙焼による分離に比べ、電気パルスによる分離では、Al箔が瞬時に発熱するため活物質が酸化しにくいと考えられる

<課題>

- ✓ LiB正極の試料サイズに対して、集電体(Al箔)から活物質を剥離する最適な電気パルス条件の検討
- ✓ 電気パルス時のジュール発熱によるAl箔の温度上昇を推算するための計算モデルが必要

◆ 本研究の目的

電気パルスによるLiB正極の集電体(Al箔)からの活物質の分離の高精度化のために、ジュール発熱によってバインダーの融点以上の温度を集電体に発生させるための計算モデルを検討する

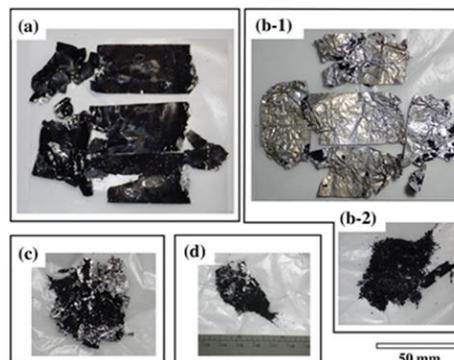


図 電気パルス法により分離されたLiB正極 (Tokoro et al., Waste management, 2021)

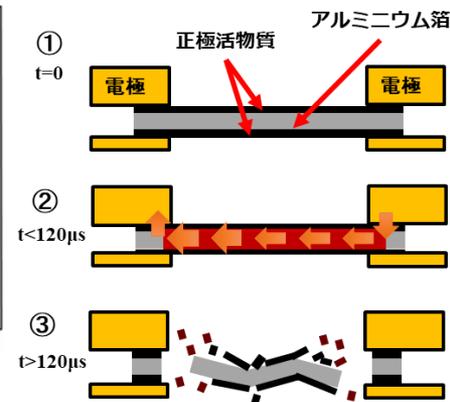


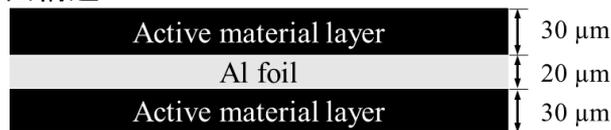
図 電気パルスによって分離される推定メカニズム

□ 試料 捲回体LiBの正極を切断し実験した

〈サイズ〉



〈断面構造〉



□ 方法

〈実験条件の計算〉

電気パルスでの試料と回路で消費されるエネルギーを計算

〈電気パルス実験〉

長さの異なる試料に対して、各実験条件で水中電気パルス処理を実施

〈Al箔の推定到達温度の推算〉

電気パルス時の電流波形と集電体 (Al箔) の抵抗を用い、ジュール発熱によるAl箔の推定到達温度を計算

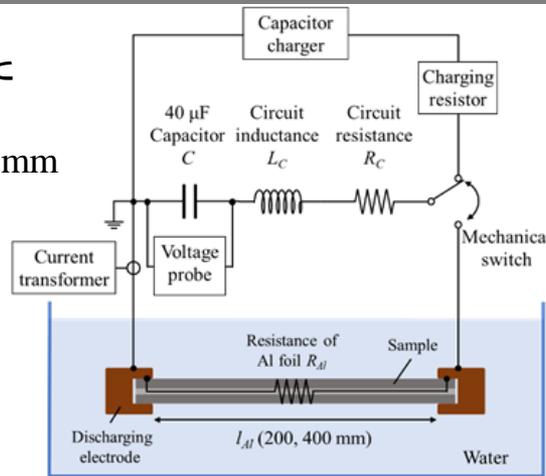


図 電気パルス実験の回路模式図

表 電気パルス実験の条件

試料 [mm]	80 × 250	80 × 450
コンデンサ容量 [μF]	2.41	2.41
充電電圧 [kV]	10.5	11.2
充電エネルギー [J]	233	467

〈電気パルス時のジュール発熱による集電体 (Al箔) の推定到達温度の計算式〉

$$T = T_{initial} + \Delta T \quad (1)$$

$$\Delta T = \frac{E_{Al}}{m_{Al} c_{Al}} \quad (2)$$

$$E_{Al} = \int R_{Al} \cdot I(t)^2 dt \quad (3)$$

$$c_{Al}(T_n) = a_1 T_{n-1} - b_1 \quad (4)$$

$$\rho_{Al}(T_n) = a_2 T_{n-1} - b_2 \quad (5)$$

表 式(4)(5)の近似パラメータ

a_1	4.59×10^{-1}	b_1	7.67×10^2
a_2	1.22×10^{-10}	b_2	9.78×10^{-9}

(Tokoro et al., Waste management, 2021)

表 温度計算のパラメータ

T [K]	Al箔の温度
$T_{initial}$ [K]	初期温度
ΔT [K]	温度上昇
E_{Al} [J]	ジュール熱のエネルギー
m_{Al} [kg]	Al箔の質量
$I(t)$ [A]	電流の瞬時値
c_{Al} [J/kg K]	Alの比熱
R_{Al} [Ω]	Alの抵抗
ρ_{Al} [Ωm]	Alの抵抗率

□ 電気パルス後の回収物

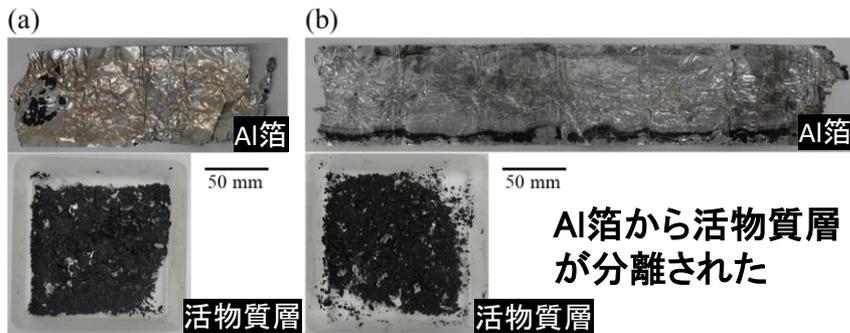


図 電気パルス実験後の回収物 (a)80x250, (b)80x450 mm

表 回収物粒子の分析

試料 [mm]	80 × 250	80 × 450
Al箔の推定到達温度[K]	581	595
活物質回収率[%]	91.8	98.8
活物質中のAlコンタミ[%]	2.63	1.73

□ 考察

電気パルス印加時のAl箔の推定到達温度から、活物質層のPVDFが融解されて接着力が失活し、Al箔から活物質層が分離されたと考えられる

□ 展望

活物質層やAl箔の厚さが異なるLiB正極に対して、活物質層で消費されるエネルギーを考慮した推算モデルの構築

□ 電流電圧波形と到達温度推算

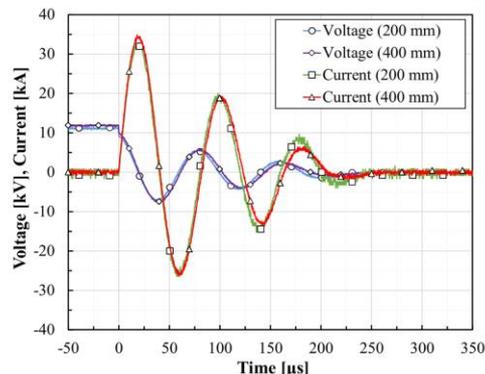


図 電気パルス時の電流電圧波形

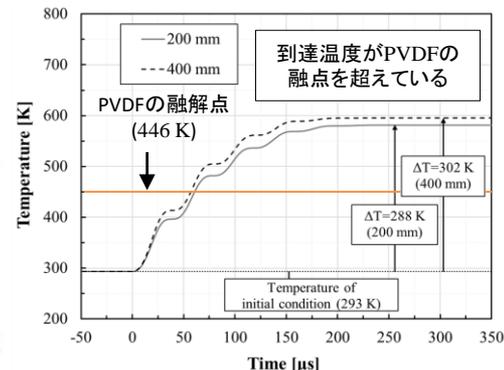


図 電気パルス時の推定到達温度

□ 結果まとめ

- 計算された条件で電気パルスを印加したところ、活物質が集電体 (Al箔) から分離されたことが分かった
- 電気パルス印加時のAl箔の推定到達温度は、それぞれ約600 K に達しており、活物質層中のバインダーの接着成分PVDFの融点 446 Kを超えていた

□ 結言

- 回路抵抗と試料抵抗を考慮したエネルギー計算を行うことで、LiB正極を界面で分離させるための電気パルス条件を推算できることが分かった
- 推算された電気パルス条件において、電気パルスによりAlのコンタミを抑え、高回収率で活物質を回収できることが分かった