

2024年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	使用済みリチウムイオン電池中におけるアルミニウム集電箔の劣化要因検討
重点課題	Ⅱ－A（4Rとプロセス）、Ⅱ－B（4Rと構造）
新規・継続	新規
研究代表者	タカヤ ユウタロウ
氏名	高谷 雄太郎
所属機関・ 部局・職名	東京大学大学院工学系研究科・准教授

研究目的

リチウムイオン電池の正極側集電箔として用いられるアルミニウム箔は、電池の使用に伴いその表面が劣化することが知られている。また、使用済み電池の失活に熱処理が行われるケースでも、アルミニウム表面が電解液等との反応を通して変質する。アルミニウム箔表面の劣化は、レアメタルを含む正極活物質との剥離性を低下させリサイクルの阻害要因となることから、X回折分析による結晶相同定や表面分析によってその劣化要因を検討する。

実験内容と研究成果

蓄電池や EV 用の需要増加に伴い、リチウムイオン電池の需要とその廃棄量は今後も大幅に増加していくことが予測されている。リチウムイオン電池には、リチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルが含まれるため、廃リチウムイオン電池からはこれらのレアメタルを確実に回収しリサイクルしていく必要がある。

リチウムイオン電池の正極では、集電箔であるアルミニウム箔表面にリチウムやコバルトの酸化物（活物質）が塗布されている。リチウムやコバルトなどのレアメタルリサイクルに向けては、この活物質だけを精緻に回収することが求められるが、電池の使用やリサイクル前処理として行われる焙焼処理などによってアルミニウム集電箔表面が変質（劣化）し、活物質との剥離性が低下することが確認されている。そこで本研究では、アルミニウム集電箔がどのようなメカニズムによって、どのような化学形態変化をするのかを SEM/EDS による観察や X 線回折分析、表面分析から明らかにすることを目的とする。

加熱処理を行っていない正極サンプルについて、Al 集電箔と活物質層の境界部を SEM/EDS で確認したところ、明瞭な変質・劣化は確認できなかった。このことから、一般的な使用においては電解液と接触していても Al 箔の変質等はほとんど生じないと推察される。これに対して、前処理として焙焼処理（概ね 400 °C 以上）が施された試料については、Al 集電箔表面が酸化している様子が確認された。XRD 分析の結果、Li を含むアルミ酸化物（アルミン酸リチウム）が検出されたことから、Li を含む電解液との反応によってアルミン酸リチウムが生成したと考えられる。テープ試験等によって活物質と Al 集電箔との剥離性を検討したところ、表面にアルミン酸リチウムが形成しているサンプルは、活物質層と共に酸化層が剥離する、もしくは Al 集電箔ごと破壊されてしまう等の理由によって、活物質と Al 集電箔の分離性が著しく低下することが明らかになった。また、EDS 分析によって、Al 集電箔近傍で電解液由来と思われるフッ素を含むポイントも確認されたが、Al と明瞭な相関は確認されなかった。XRD 分析では、フッ化リチウムが確認されたことから、電解液中のフッ素は、焙焼等の処理工程において Li と化合物を形成し安定化すると示唆された。

一連の検討から、Al 集電箔の劣化要因としては、高温の焙焼処理による酸化が主要な要因であることが明らかになった。さらに、この酸化反応は、Al 集電箔と活物質層の剥離性を著しく低下させることも明らかになった。廃リチウムイオン電池の安全な処理には、失活処理は必須の工程であるが、高温で電解液を除去するプロセスについては、厳密な温度管理が必要であると考えられる。一方で本検討では、電解液中のフッ素が、フッ化リチウムとして安定化していることも見いだされている。これらの結果から、電解液が揮発される最低限の温度で失活処理を行うことで、Al 集電箔の変質・劣化を抑えながら、焙焼処理に伴うフッ素ガスの生成についても抑制できる可能性が示された。

研究成果の公表状況（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

2024 年度中の成果発表は無し