

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 2019/4~2020/3

課題

<取り組んだ課題>

- ①リサイクル料金低減 (ASRの削減、処理費低減等)
- ②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応 (軽量化、電動化等)

目的

今後、電動車の増加に伴い、莫大な数の容量低下バッテリーが市場に出回り、リサイクル費用の増加が懸念される。本費用の低減に向け、容量低下バッテリーを非破壊で再生する方法を見出す。

課題

バッテリーリサイクル(図1)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。これは原材料に戻すコストが高いためであり、費用低減のために非破壊での再生が必要であるが、これまで有効な手段がなかった。

取組体制

関西大学化学生命工学部
 教授 石川 正司
 先端科学技術推進機構 特別任命助教 副田 和位
 博士課程前期課程 1年 別府 伸哉
 日産自動車株式会社 総合研究所
 中村 雅紀、菱谷 佳子、戸田 貴子

取組内容

FY18では、バッテリー容量低下要因(図2)の1つであるSolid-electrolyte interface (SEI)膜の除去を目的として「セルの放電状態維持」を行い、容量回復することを見出した。しかし、回復後セル内部の電極解析では負極ではなく、正極表面で変化が見られたことから、SEI分解以外の回復メカニズムが示唆された。

FY19は、以下2つに取り組む

- ①正極の分析による劣化要因の解明
- ②放電維持時の電圧と回復容量の相関性把握



図1 バッテリーリサイクルの流れ

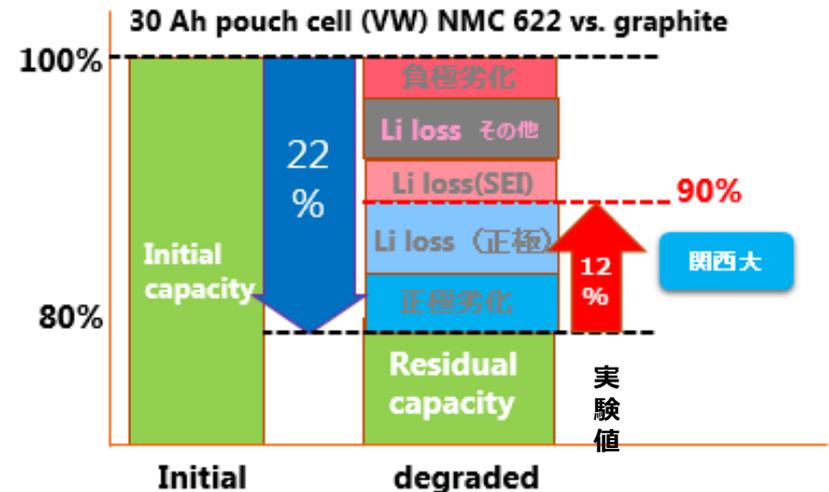


図2 文献値(1)からの回復率理論値試算とFY18結果

文献 (1) B. Rumberg, B. Epling, I. Stradtman, A. Kwade, Journal of Energy Storage. 25 (2019) 100890. doi:10.1016/j.est.2019.100890.

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	2019/4~2020/3

結果

本研究に使用したバッテリー

株式会社アイ・エレクトロライト製ラミネートタイプのリチウムイオンバッテリーであり(図3)、これを初期容量の80%にサイクル劣化させて回復処理を行った。



正極 : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: AB : PVDF
 $= 93 : 3 : 4$
 負極 : Graphite : AB : CMC : SBR
 $= 95.7 : 0.5 : 1.8 : 2.0$
 セパレータ : ポリプロピレン微多孔膜
 電解液 : $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DEC}$
 $= 3 : 7$

AB: アセチレンブラック
 PVDF: ポリフッ化ビニリデン
 CMC: 増粘剤、SBR: バインダー

図3 ラミネートタイプバッテリー

①正極の分析による劣化要因の解明

実験方法

- 劣化後、放電維持後、劣化後(充電)、放電維持後(充電)セルを解体し、正極を取り出した
- DEC (Diethyl carbonate, ジエチルカーボネート; 電解液)にて電極を洗浄後、一晚真空乾燥した
- XAFS 測定 (X線吸収微細構造、X-ray Absorption Fine Structure) を各正極に対して行った (立命館大学 SR センター BL11)

実験結果/考察

XAFS 測定で正極表面Ni L端を劣化後、回復処理後で計測し、その差スペクトルを比較し、充放電に伴うNi の価数変化について調査した。図4に結果を示す。回復処理後では劣化後と比較し、差スペクトルの振幅が高くなっていることから、回復処理後では充放電に伴うNi の価数変化が大きくなっていると予測し、正極表面におけるNi の活性回復が性能回復に寄与した可能性があると考えている。

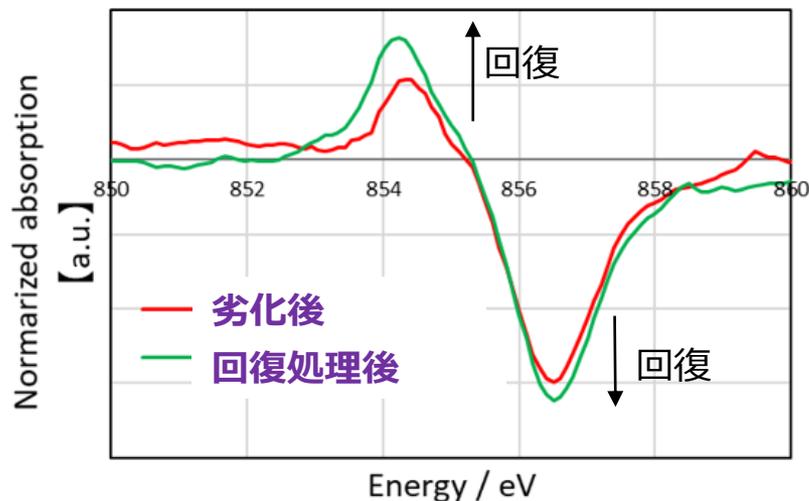


図4 XAFS (Ni L端 全電子収量法)による差スペクトル

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	2019/4~2020/3

結果

②放電維持時の電圧と回復容量の相関性把握

2.4 V, 2.45V, 2.55V, 2.6V の電位での放電維持を行った。
 2.4Vの例を図5に示す。
 上記の各電位で放電維持した結果、それぞれ初期容量の 1.3%,
 2.8%, 1.7%, 1.1% にあたる容量回復が確認した。維持電位ととも
 に回復率が上がると予測したが、これらの結果より、放電維持の電
 圧と回復容量に明らかな相関性は無いと判断した。

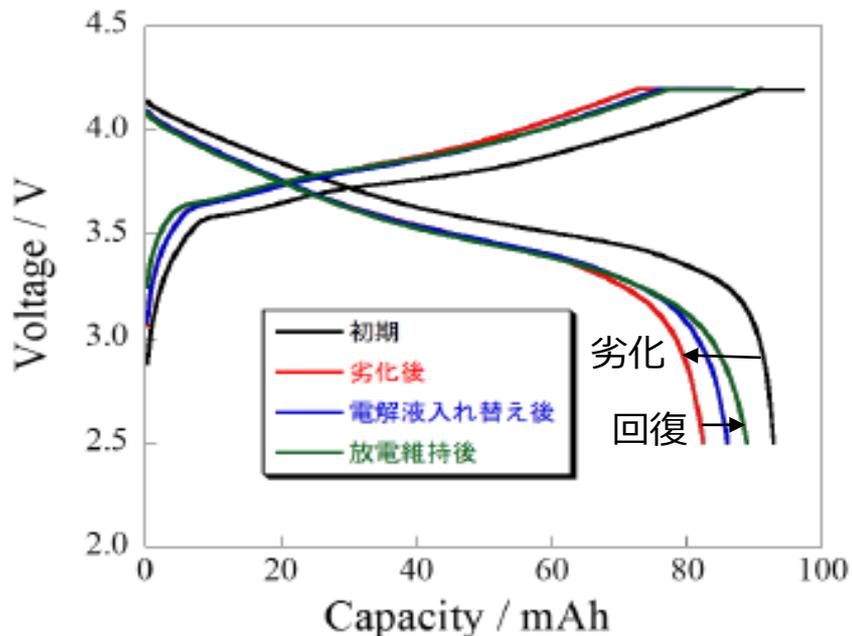


図5 2.4V保持の初期、劣化、回復の充放電曲線

<将来の展望>

次年度の取り組み

- ・正極回復範囲の確認
- ・SEIの出来にくい負極と電解液の組み合わせ探査

最終的なアウトプット

Step1：基礎研究レベル
 容量低下したバッテリーの容量回復方法(主に正極)提示とSEIが
 生成しにくいバッテリー材料組合せ

最終的なアウトプットの時期

2021年3月