

2020年3月31日

報告書

実施期間 2019年6月12日～2020年3月31日

容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究

学校法人関西大学

化学生命工学部 化学・物質工学化

石川 正司、副田 和位、別府 伸哉

日産自動車（株）

総合研究所 先端材料・プロセス研究所

中村雅紀、菱谷佳子、戸田貴子

概要

名称

容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究

実施期間

2019 年6 月12 日～2020 年3 月31 日

開発/調査 代表者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司

実施者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司、特命助教 副田 和位、修士1年生 別府 伸哉

日産自動車株式会社 総合研究所 先端材料・プロセス研究所

主管研究員 中村雅紀、主査 菱谷佳子、戸田貴子

目的

使用済み自動車より回収された容量低下したリチウムイオンバッテリーを再生し、定置用電源または自動車用電源としてリサイクルをする為に必要な高度リサイクル技術について研究を行う。

実施内容

昨年度の最終報告書にて、電解液の入れ替え、放電維持を定格容量 80% まで劣化させたセル（劣化セル）に適用することで容量が回復したことを報告した。そこで、放電維持による電池リユース手法における回復要因を解析する為、以下の2項目を実施した。

1.劣化後の NMC 電極、放電維持後の NMC 電極を放電状態、充電状態にてそれぞれ取り出した後、DEC にて洗浄し、一晚真空乾燥させた。その後、それぞれの電極に対し XAFS 測定を行うことで、充放電に伴う NMC 正極表面の Ni の価数変化を確認した。

2.4 つの劣化セルを用意し、それぞれのセルに対して 2.4V, 2.45V, 2.55V, 2.6V にて放電維持を行い、それぞれの回復容量を確認した。

成果

昨年度の最終報告書にて、電解液の入れ替え、放電維持を定格容量 80% まで劣化させたセル（劣化セル）に適用することで容量が回復したことを報告した。そこで、放電維持による電池リユース手法の回復要因を解析する為、以下 2 項目を実施した。

1：XAFS による、放電維持前後の NMC 表面の状態変化を解析した

2：放電維持電圧と回復容量の因果関係について解析した

結果として1では、正極表面の Ni の活性回復が見られた。

一方で2から、放電維持電圧と回復容量に明らかな相関性は見られなかった。

2019 年度 技術報告書（関西大学）

目次

第一章	序論	2
第一節	劣化の要因.....	2
第二節	本研究の目的.....	2
第二章	実験方法	2
第一節	電極作成.....	2
第二節	セル構築.....	3
第三節	劣化試験.....	3
第四節	性能回復手法.....	4
第五節	X 線吸収微細構造 (XAFS).....	4
第六節	放電維持電圧と回復量の相関性解明.....	4
第三章	結果と考察	5
第一節	X 線吸収微細構造 (XAFS).....	5
第二節	放電維持電圧と回復量の相関性解明.....	5
第四章	今後の方針	9
	参考文献	9

第一章 序論

第一節 劣化の要因

リチウムイオン電池の劣化メカニズムを解析することは多くの製品に需要があり、長年の間盛んに研究が行われてきた¹⁾。昨年度の最終報告書では、負極 SEI 膜の成長に起因する正極内部のリチウムイオンの損失、抵抗増加をリチウムイオン電池の容量劣化の主要因として説明した²⁾。しかしながら、充放電の過程では負極だけでなく、正極にも変化が生じる。「劣化後 NMC 正極」の微細構造変化の詳細を X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) と走査透過型電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy) を用いて解析を行うと、粒子表面が層状構造から NaCl 型結晶構造に変化したことが分かった³⁾。このことから、NMC 正極表面の微細構造が NaCl 型の結晶構造に変化することにより、本来の層状型構造 NMC 正極と比較して容量が低下することが示唆される。特に、劣化後の NMC 正極表面では充放電における Ni の価数変化が低下しており、これが電池性能劣化の一因となっていると考えられる⁴⁾。

第二節 本研究の目的

昨年度の最終報告書では、容量回復手法として「セル内部の電解液入れ替え」、「セルを放電状態に維持させること」を定格容量の 80% (容量保持率 80%) まで劣化させたセル (劣化セル) に適用することで、容量保持率 85% まで容量回復することを報告した²⁾。そこで、今年度では上記の手法による容量回復の原因解析を行った。

第二章 実験方法

第一節 電極作成

まず初めに、正極の作製方法について説明する。活物質に NMC111 (MX6, UMICORE Japan Corp.)、導電助剤に acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd.)、バインダー溶液に PVdF (#1100, Kureha Corp.) を 7 wt.% になるように、NMP (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) に溶解させたものを用い、NMC111 : AB : PVdF = 93 : 3 : 4 (by weight) になるように調製した。この溶液を自動公転ミキサー (あわとり練太郎, ARE-310, THINKY Corp.) を用い、公転速度 2000 rpm で攪拌して電極スラリーを得た。コーターを用いて、エッチング処理を施した Al 集電箔 (15 μm , Hohsen Corp.) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。100°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させ、NMP を除去した後、真空オーブンをを用いて 100°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022,

Hohsen Corp.) で圧力をかけることで電極密度を上げ、その後、60×30 mm の長方形に切り抜いたものを正極とした。

次に負極の作製方法について説明する。活物質に graphite、導電助剤に acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd.)、バインダー溶液に styrene-butadiene rubber (SBR, JSR Corp., TRD2001) の固形分 48.5 wt.% エマルジョンを使用した。先ほどの正極で使用した有機溶媒を用いたバインダーと異なり、分散媒に水を用いているため、後の攪拌の過程で graphite, AB が均一に分散しないという問題が起こる。それを防ぐため、sodium carboxymethylcellulose (CMC, DKS corp., WSC) を 1 wt.% になるように水に溶解させたものを分散剤として使用し、graphite : AB : CMC : SBR = 95.7 : 0.5 : 1.8 : 2 (by weight) となるように調製した。この溶液を自動公転ミキサー (あわとり練太郎, ARE-310, THINKY Corp.) を用い、公転速度 1000 rpm で攪拌して電極スラリーを得た。コーターを用いて、Cu 集電箔 (10 μm, Hohsen Corp.) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。40°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させ、水を除去した後、真空オーブンを用いて 80°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Corp.) で圧力をかけることで電極密度を上げ、その後、60×32 mm の長方形に切り抜いたものを負極とした。

第二節 セル構築

本研究では NMC 111 正極、graphite 負極、ポリプロピレンセパレータ (セルガード 2500, Ube Industries, Ltd.) から構築される二極式アルミラミネートセルを用いた。電解液には 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) を使用した。積層電極は負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に重ね、折り畳み、ポリイミドテープで留め、積層させた電極をポリエチレン板ではさみ、その上からさらにポリイミドテープで留め、電極がずれないように固定することで構築した。その積層電極にタブリードを設け、95×155 mm アルミラミネートを用いて封止した。内部の溶液を入れ替える際は、このアルミラミネートの短辺を切り取って行った。溶液の入れ替えを行った後は、真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。また、電解液をラミネートセル内に注液後、-80 kPa の減圧下に 30 分間静置し、電解液を合材電極内の空隙に十分に浸透させた。

第三節 劣化試験

劣化した電池を得るため、第二節にて説明したラミネートセルを用いて定電流充放電を行った。初回サイクルは 60°C 環境、電圧範囲 3.0 V–4.2 V にて行った。定電流条件 (C.C mode) 10 mA にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、定電圧条件 (C.V mode) で充電を 24 時間行い、その後 C.C mode 10 mA にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。この時の放電容量 (mAh) を 1 時間で割った値を 1

C とした。つまり、1C はその値で定電流をセルに流し続けると 1 時間でおおよそ満充電に達すると予想される電流値である。以降の電流値は C という単位を用いて記載する。続いて、2 サイクル目は 25°C 環境、電圧範囲 2.5 V–4.2 V にて行った。C.C mode 1 C にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、C.V mode で充電を 30 分間行い、その後 C.C mode 1 C にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。3 サイクル目以降の充放電条件は 2 サイクル目と同様にし、環境温度のみ再び 60°C に上げて行った。この条件で充放電を繰り返し、放電容量が初回サイクルと比較して容量保持率 80% に達した時点で測定を終了した。以降、上記の劣化試験を行った後のセルを「劣化セル」とする。

第四節 性能回復手法

劣化セルの封をハサミで切り、内部の電解液を廃棄した。その後、フレッシュな電解液を 1.5 mL 加えた。この操作を 5 回繰り返した後、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。その後、Potentio-Galvanostat (1480A, Solartron analytical Inc.) を用いて劣化セルの電圧を 2.5 V に保ったまま、60°C 環境にて 48 時間静置した。以降、性能回復手法を適用した後のセルを「回復後セル」とする。

第五節 X 線吸収微細構造 (XAFS)

NMC 正極表面の Ni の充放電に伴う価数変化を確認するため、XAFS での正極表面解析を行った。まず、劣化セル、回復後セルから正極を取り出した。以降、それぞれの正極を「劣化後正極 (放電)」、「回復後正極 (放電)」とする。また、劣化セル、回復後セルに対し、C.C mode 1 C にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、C.V mode で充電を 30 分間行った。その後、セルから正極を取り出し、それぞれ「劣化後正極 (充電)」、「回復後正極 (充電)」とした。そして、それぞれの電極に対し XAFS 測定を行い、正極表面のニッケルの価数を確認した。Ni L3 端 XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL11 にて行った。測定モードは全電子収量 (TEY) で実施した。

第六節 放電維持電圧と回復量の相関性解明

放電維持電圧が回復要因に関係していると考え、放電維持電圧を変化させ、その際の回復量をモニタリングした。劣化セルの封をハサミで切り、内部の電解液を廃棄した。その後、フレッシュな電解液を 1.5 mL 加えた。この操作を 5 回繰り返した後、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。ここで、電解液の入れ替えによる容量の変化を調査するため、定電流充放電を 3 サイクル行った。その後、Potentio-Galvanostat (1480A, Solartron analytical Inc.) を用いて劣化セルの電圧を 2.4V, 2.45V, 2.55V, 2.6V に保ったまま、60°C 環境にて 48 時間静置した。そして、セル内の電解液の入れ替えを 1 回行い、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。その後、放電状態維持

による容量の変化を調査するため、定電流充放電を 3 サイクル行った。

第三章 結果と考察

第一節 X 線吸収微細構造 (XAFS)

劣化後の NMC 電極、放電維持後の NMC 電極表面状態を XAFS にて測定した結果を報告する。Fig. 1 は XAFS 測定による正極表面の Ni L 端の結果となっており、左側の図は劣化セルの NMC 正極、右側の図は放電維持後の NMC 正極を測定した結果となる。左側の図は劣化後の正極を測定した結果となる。それぞれ、放電状態、充電状態の結果を示しており、放電状態のピーク強度から充電状態のピーク強度を引いたものを差分スペクトルとして示している。また、どのスペクトルにもふたつのピークがあり、それぞれ低エネルギー側が低価数成分、高エネルギー側が高価数成分のピークを表している。よって、こちら双方の差スペクトルから、充放電に伴う Ni の価数変化を比較する事を検討した。Fig. 2 は赤が劣化後、緑が放電維持後の差スペクトルとなっている。この図より、放電維持後では劣化後と比較し、差スペクトルの振幅が広がっていることから、放電維持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考えられる。この正極表面における 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。

第二節 放電維持電圧と回復量の相関性解明

容量回復と放電維持を行う際の電圧との因果関係を解析するために、2.4 V, 2.45V, 2.55V, 2.6V にて放電維持を行い、その回復量をモニタリングした。その結果を Fig. 3, Fig. 4, Fig 5, Fig 6, にそれぞれ示した。それぞれの図より、2.4 V, 2.45V, 2.55V, 2.6V にて放電維持を行うことで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生じることが確認できた。これらの結果より、2.45V が最適電圧の可能性はあるものの、放電維持の電圧と回復容量に明確な相関は見られないことが分かった。

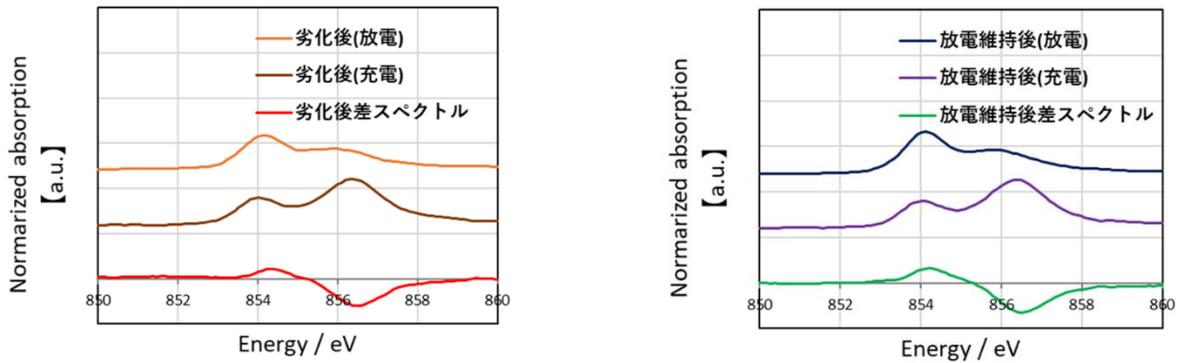


Fig.1 XANES Ni L2,3 spectra for NMC111 positive electrode taken out from NMC111 / graphite laminate cell after (left) aging cycles at SOC 100% or fully discharged state, (right) followed by electrolyte replacement and then keeping the voltage constant at 2.5V for 48 h at 60°C: SOC 100% or fully discharged state.

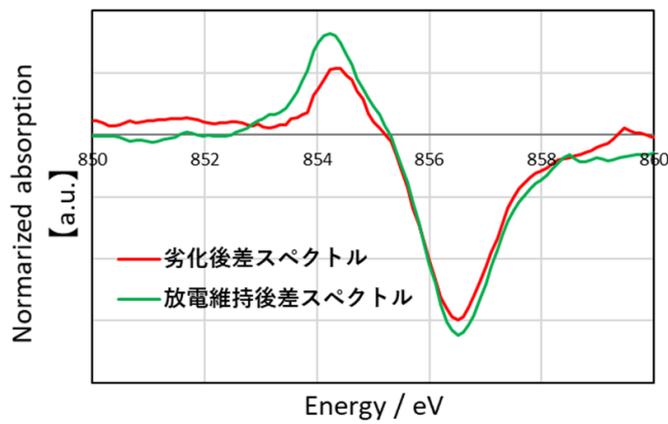


Fig.2 XANES Ni L2,3 difference spectra for NMC111 positive electrode taken out from NMC111 / graphite laminate cell after (red) aging cycles at SOC (state of charge) of 100% in comparison with its state of discharged, (green) followed by five times of electrolyte replacement and then keeping the cell at 2.5V for 48 h in 60°C constant temperature bath at SOC of 100% in comparison with its state of discharged.

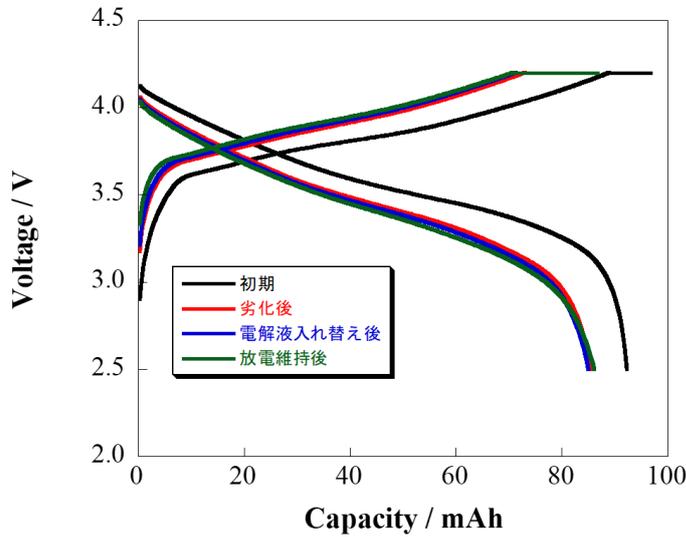


Fig.3 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (black) pre-cycles, (red) aging cycles, followed by (blue) five times of electrolyte replacement and then (green) keeping at 2.6 V for 48 h in 60°C constant temperature bath. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

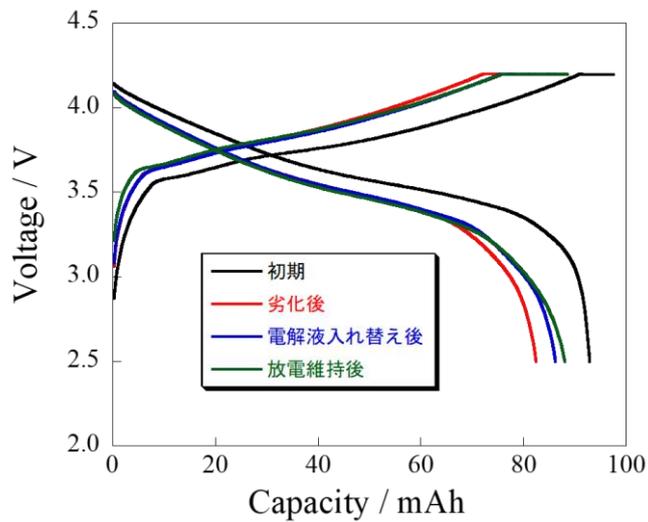


Fig.4 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (black) pre-cycles, (red) aging cycles, followed by (blue) five times of electrolyte replacement and then (green) keeping at 2.55 V for 48 h in 60°C constant temperature bath. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

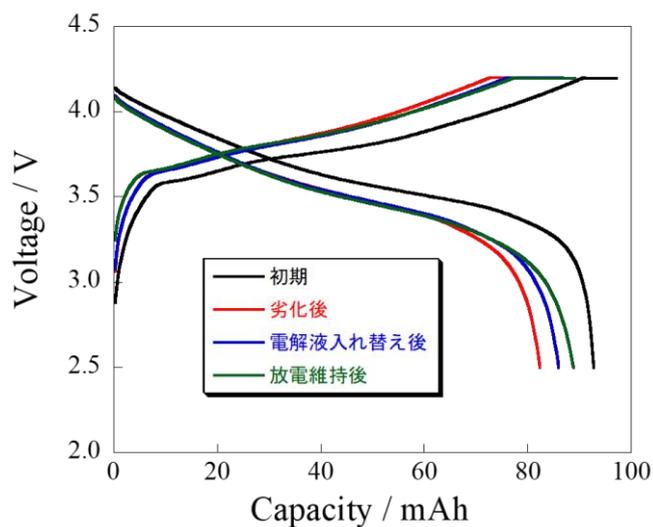


Fig.5 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (black) pre-cycles, (red) aging cycles, followed by (blue) five times of electrolyte replacement and then (green) keeping at 2.45 V for 48 h in 60°C constant temperature bath. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

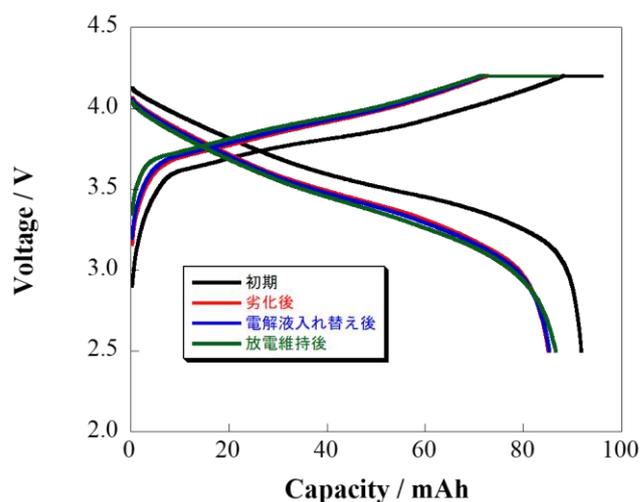


Fig.6 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (black) pre-cycles, (red) aging cycles, followed by (blue) five times of electrolyte replacement and then (green) keeping at 2.4 V for 48 h in 60°C constant temperature bath. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

第四章 今後の方針

今後は、電池の劣化を目的とした充放電試験の電圧範囲を 2.5 - 4.5 V, 2.5 - 4.8 V に拡大することで正極の表面状態が異なる劣化セルをそれぞれ用意し、放電維持を行うことで、正極の表面状態と回復容量の因果関係を明らかにすることを目標とする。また、回復要因解析結果から、放電維持中に電解液と正極間で反応が起こっている可能性があると考えた。そこで更なる回復量増加を目指し、セル内部の電解液組成を変化させて放電維持を行い、解析を行っていく予定である。

参考文献

- 1) K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogstrom, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, “Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures”, *Appl. Energy*, 154 (2015) 160
- 2) 「容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究」, 日産自動車株式会社 2018 年度報告書.
- 3) 久留島康輔, 三元系正極{NMC (532) }の劣化挙動~活物質の微細構造との関連性を探る~
The TRC News, 201705-03
- 4) 八尋 惇平, 久留島康輔, 国須正洋, 山中恵介, 太田俊明, $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ の劣化機構分析,
SR センター成果報告書, S16019, (2016)