

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 2020/4~2021/3

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。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 2年 別府 伸哉

日産自動車株式会社 総合研究所

白鳥 一幸、菱谷 佳子、戸田 貴子

取組内容

バッテリー容量低下要因は、正・負極、両極に起因する。（図2）FY19では、正極由来の容量低下に対し、電解液の入替え実施後、放電維持処理を行うことで容量が回復することを見出した。また、再度サイクル試験を行うと早く劣化する可能性が示された。

よって、FY20は以下2つの課題に取り組む

- ①正極劣化・回復メカニズムの解明
- ②再劣化要因の解明及び抑制候補技術提案



図1 バッテリーリサイクルの流れ

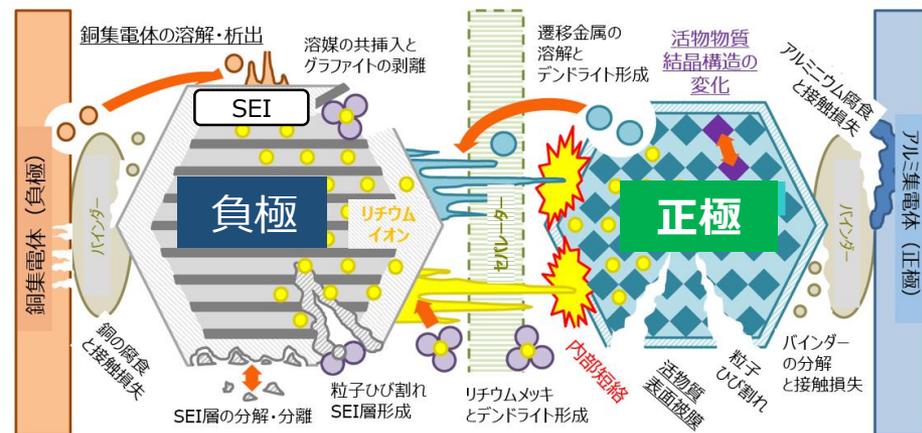


図2 バッテリー容量低下要因*

* Birkel, C. R. et al. // Degradation diagnostics for lithium ion cells. Journal of Power Sources 341, 373-386 (2017).

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

2020/4~2021/3

結果

回復処理による容量回復率試算および回復結果

FY19試算から、Li補充手法で22%の劣化を12%回復する試算結果が示された。

関西大では、電解液交換及び放電処理によって、「正極」と「電解液中」のLiロスに対する処理を行い、10%の容量回復を確認した。

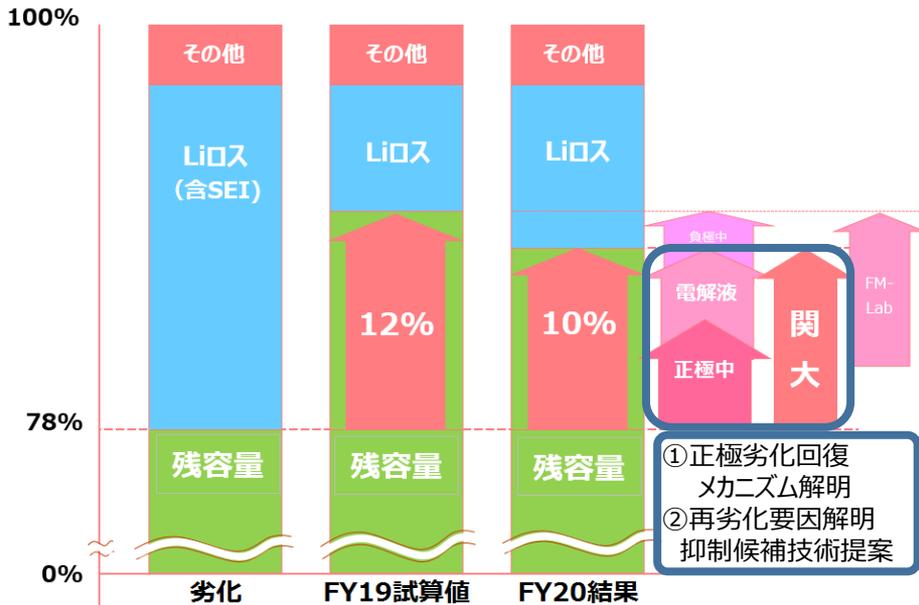


図3 回復処理による容量の回復比率

①正極劣化・回復メカニズムの解明

XRDおよびTEM観察により、正極活物質の結晶構造を初期・劣化・回復処理後で比較し、以下の結果を得た。

- ・初期→劣化：活物質表面でLiが過剰
活物質内部でLiが不足
- ・劣化→回復：Li再分散

正極の劣化及び回復メカニズム：正極活物質表面の過剰Liに起因

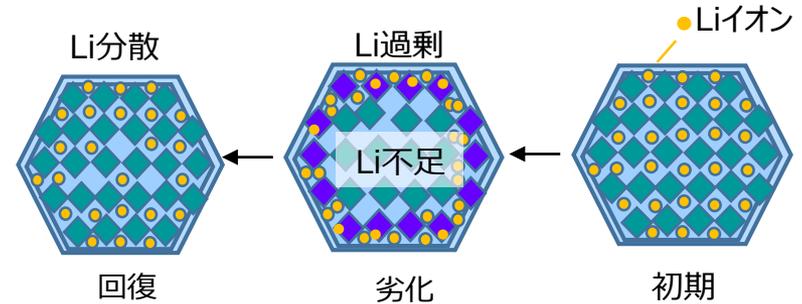


図4 正極活物質劣化・回復イメージ

②再劣化要因の解明及び抑制候補技術提案

初期・容量回復後サイクル特性試験（図5）より、回復後の劣化が増大する新たな課題を把握した。

充放電曲線からそれぞれ、劣化係数^{*}とクーロン効率を求め、回復処理前・後の値を比較した。

（図6）

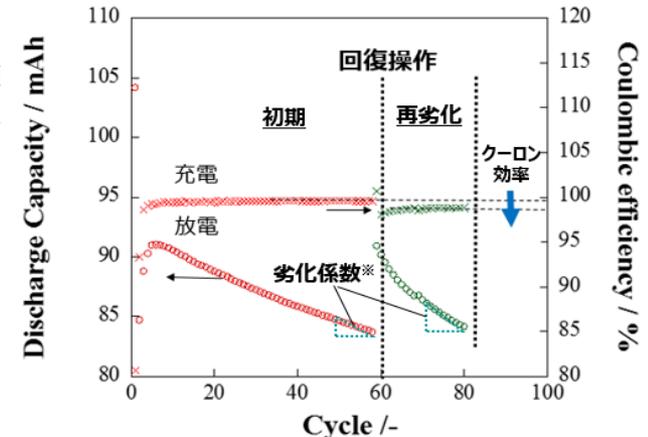


図5 初期・容量回復処理後のサイクル特性試験

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	2020/4~2021/3

結果

劣化加速抑制対策として、電解液中への錯体（LiDFOB）添加を行った。対策なしの場合は、劣化係数※で1.9倍の増加、クーロン率は0.8%低下し、劣化が加速した。錯体を添加すると劣化係数※は1.7倍へ減少、クーロン効率は維持され、劣化抑制効果が示唆された。

再劣化メカニズム：セルを分析し、正極活物質Mnの溶解を確認。Mnの負極析出が回復後の劣化を加速するメカニズムを予測（図7）

抑制候補技術：回復操作の電解液交換時に、Mnが捕捉可能な錯体（LiDFOB [Lithium difluoro (oxalate) borate]）を添加し、劣化抑制効果を確認した。

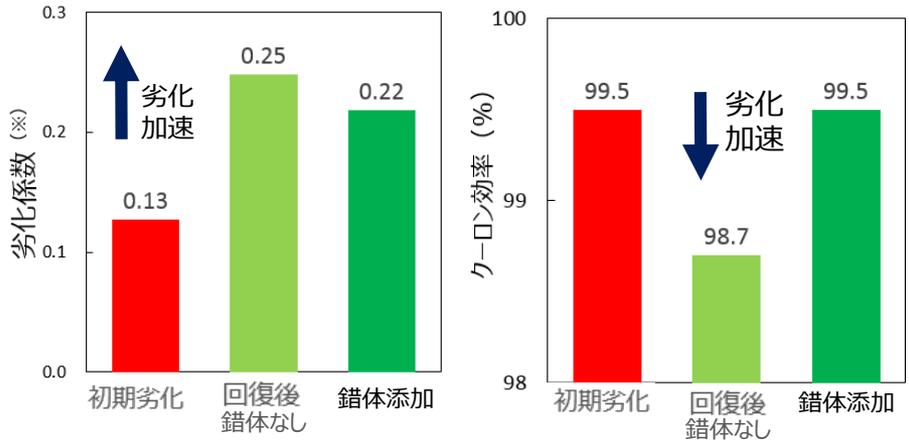


図6 錯体添加による正極・再劣化抑制効果

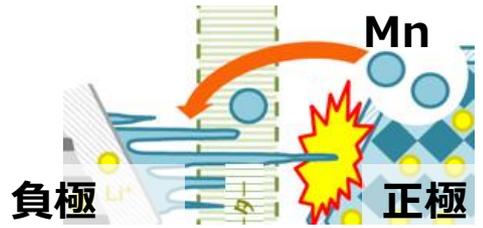


図7 正極回復処理による再劣化メカニズムイメージ

<将来の展望>

回復処理による再劣化抑制が可能な回復手法、正負極双方の回復処理による最適化が必要なため継続する。

次年度以降の取り組み

- ・負極容量を低下させない正極の回復候補技術の提案
 - 分析による負極劣化及び再劣化メカニズム検証
 - 再劣化を加速させない正極の回復候補技術の提案
- ・正負極双方の回復処理の実施と効果検証 (FM-Lab連携)
- ・正極の容量回復による負極の性能低下がなく、再劣化を抑制可能な回復手法の提案
- ・正負極双方を回復可能な最適な容量回復手法を提案 (FM-Lab連携)

最終的なアウトプット

- ・容量低下したバッテリーの正・負極容量回復可能な手法の提案 (FM-Labと共同)

(※) 劣化係数：電池の寿命評価試験（サイクル試験）を行った場合の容量維持率の低下量とサイクル数を関係づけた指標。劣化係数が高いほど容量低下が大きいことを示す。同条件で試験した場合、劣化係数が小さいほど劣化が減少したと判断できる。