

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	2021/4~2022/3

**課題**

<取り組んだ課題>

②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応

<目的>

バッテリーのセル形状を維持したまま容量回復させる技術開発により、容量低下バッテリーのリサイクル費用を低減する。

<FY20成果>

バッテリーリサイクルは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。リサイクル料金低減のために非破壊での再生が理想であるが、これまで有効な手段がなかった。

本研究ではセル形状を維持したまま、電解液交換・正極の放電処理により、容量が80%まで低下したセルが90%まで回復する事を見出した。

<課題>

- ①正極・Li欠損（偏在）：放電回復後、初期よりも劣化速度の加速
- ②開発した正極（関西大）と負極（FRCCP RAS\*）回復フローの統合および効果の確認

<取組体制>

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  
 学部4年生 石川幸佑  
 日産自動車総合研究所 中村雅紀、白鳥一幸、菱谷佳子、戸田貴子

<取り組み>

- ①-1.劣化加速メカニズム解明
- 2.新規正極回復手法開発\_化学的リチウム（Li）ドープ剤検討
- ②正・負極連携フロー構築\_負極回復手法のクロスチェック

\* FRCCP RAS  
 N.N.Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Science  
 ロシアの国立研究所；ロシア科学アカデミー、ロシア連邦セメノフ化学物理研究センター、

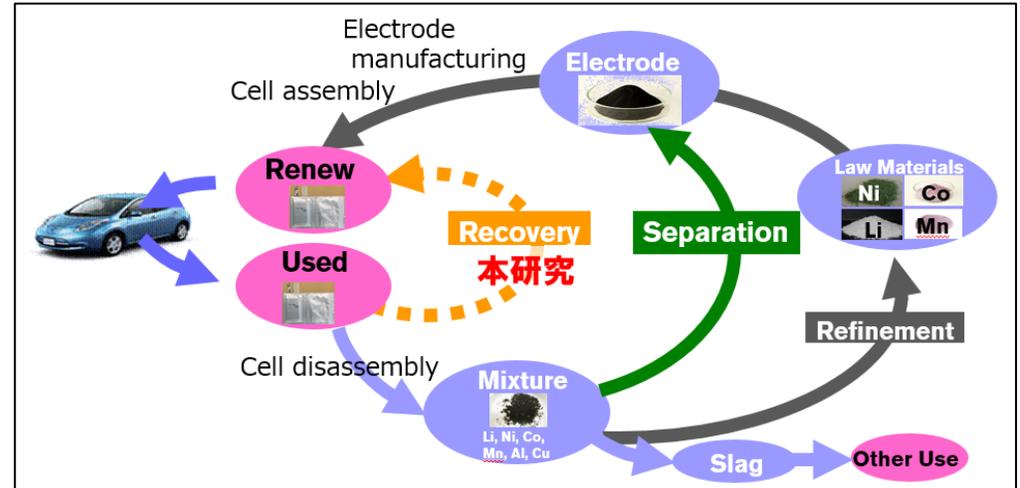


図1バッテリーリサイクルの流れ

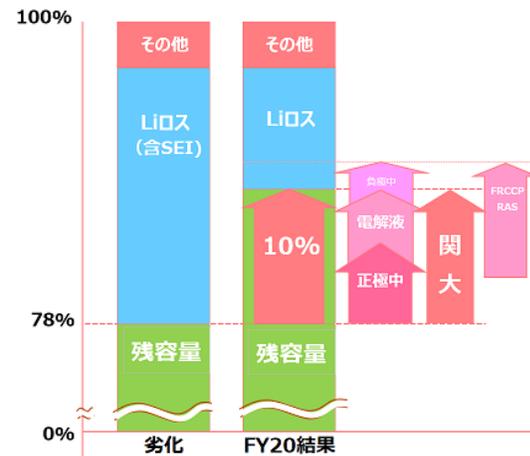


図2 回復処理による容量の回復比率

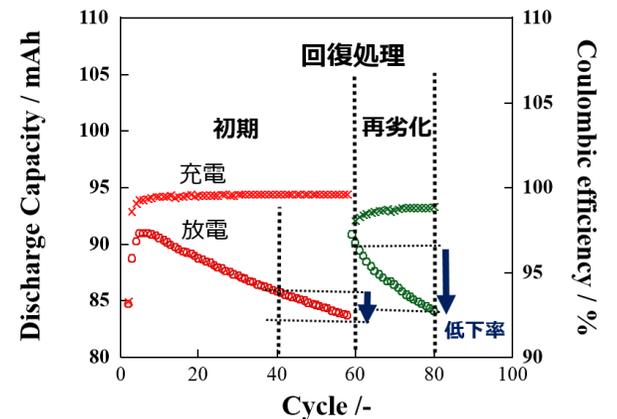


図3 初期・放電処理容量回復処理後のサイクル特性試験結果（FY20）

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・FRCCP RAS	期間	2021/4~2022/3

## 結果

### 取り組み①-1 : 劣化加速要因説明\_TEM-EELSによる正極結晶構造解析

放電処理による劣化速度が増大する要因について、TEM-EELS法を用いて正極の結晶構造解析を実施した。放電処理前はNiが表面とバルクでスペクトルシフトがある [図4(a)] が、放電後シフトが無い [図4 (b)] ことが確認された。このことから表面を保護していたNiOが放電処理により除去され、結晶構造のバルクNiが露出し、後続サイクルにより結晶構造へ大きなダメージを与えたことでサイクル劣化の傾きが増大につながる劣化要因を見出した。

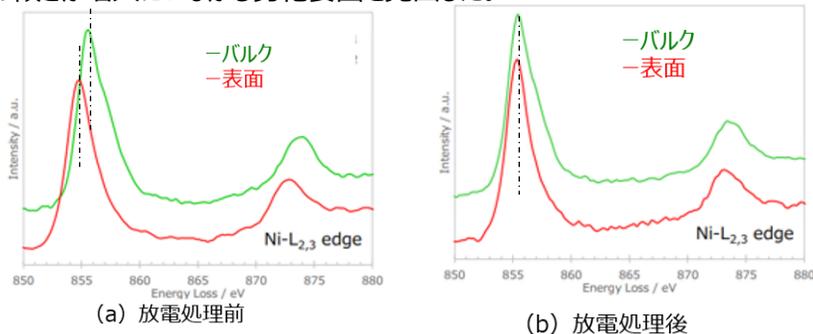


図4 EELSスペクトル Ni化学状態マッピング結果

### 取り組み①-2 : 正極へ選択的にリチウム (Li) ドープ可能なLiナフタレイド検討

**Liドープ法による正極容量回復メカニズム** Liドープとは化学的にマイルドにLiイオンを電極補填させる方法のことであり、本研究ではLiナフタレン誘導体で正極材料を還元し、その電荷補償としてLi損失のある正極のサイトにLiが挿入されるメカニズムである。(図5) 今回、① 1-フルオロナフタレン、②1-プロモナフタレン ③1-プロモ-4-フルオロナフタレン ④1,4-ジプロモナフタレンの4種を選択した。一方、負極にはLiドープしないナフタレン誘導体が必須であり、双方を両立する誘導体調査を実施した。

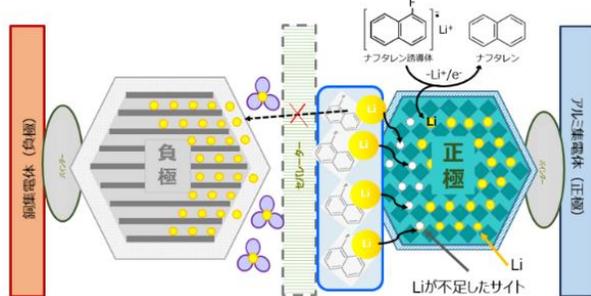


図5. ナフタレン誘導体による正極へのLiドープイメージ

### 開回路電圧試験 正極のみにLiドープするナフタレン誘電体の調査を、ハーフセルを用いて実施した。

図5 (a) に正極へのLiドープ試験評価結果を示す。①は4V付近でLiがドープが進まなかったが②③④は電圧が3.5V付近まで低下しており、Liがドープされていることが示唆された。図5 (b) に負極へのLiドープ試験結果を示す。どのドープ液を用いた場合でも電圧は3V付近で一定を保っており、Liはほとんど負極にドープされていないことが確認された。よって、ナフタレン誘導体をLiドープの有力候補として、②、③、④を選定し、充放電試験 (図6) を行った。

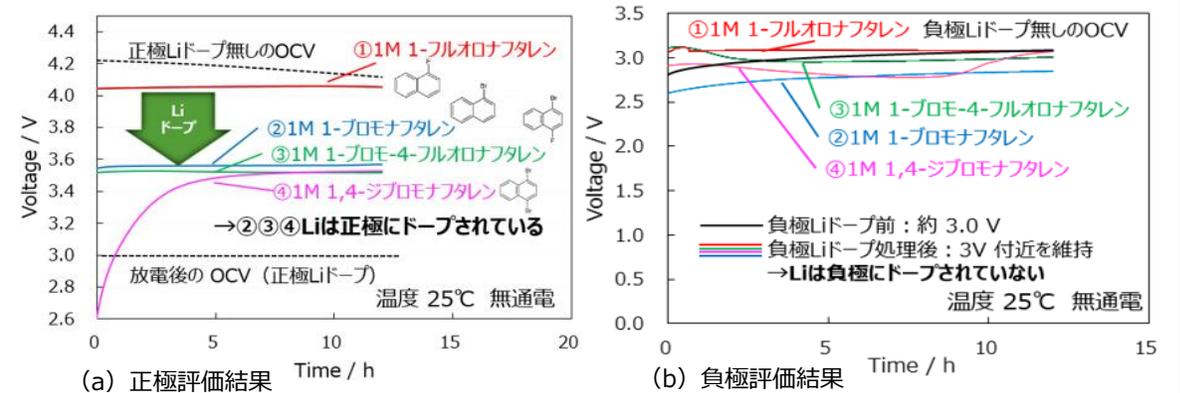


図6 正極のみにLiドープするナフタレン誘電体のOCV評価

**充放電評価** Liドープ後の正極の充放電サイクルにおける充放電容量を調査した。その結果、③が3サイクル後も容量維持することが確認された。よって③1-プロモ-4-フルオロナフタレンをLiドープ剤として選定する。

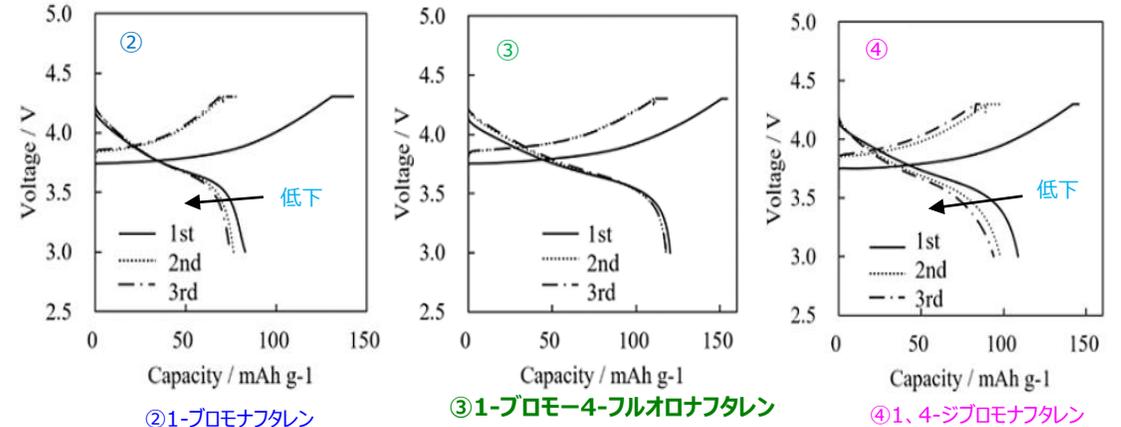


図7 正極のみにLiドープするナフタレン誘電体の充放電評価

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	2021/4~2022/3

## 結果

### 取り組み②：正・負極連携フロー構築\_負極回復手法のクロスチェック

正負極連携フロー構築のため、FRCCP RASで正極Liドープ剤候補として選定されたリチウムナフタレド誘導体を使用したNMC容量回復効果の確認を行い、関西大ではFRCCP RASで開発された負極へのLiN3ドープ剤の検証を行った。結果をO図に示す。今回は、劣化バッテリー回復せず、再現結果は得られなかった。これは、回復手法の順序やバッテリー構成材料の影響と考えており、次年度の課題として対応する。

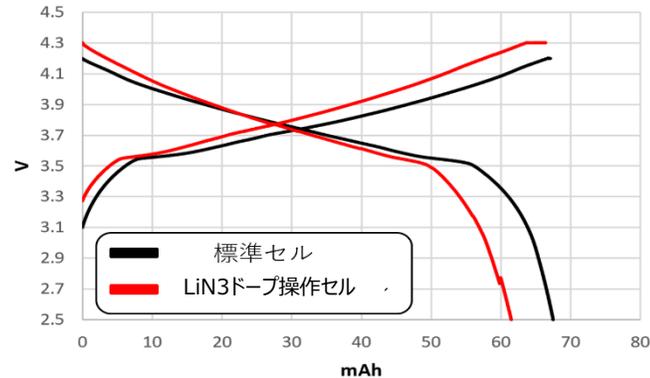


図7 LiN3ドープ操作（負極回復手法）を行ったセルの充放電試験結果

### <将来の展望>

正・負極双方の回復フローの統合・最適化および電池メーカーとの連携し、容量回復技術の事業化検討を行う。

#### 次年度以降の取り組み

##### －関西大：回復処理検討－

- ・正負極双方を回復可能な最適な容量回復手法提案

##### －電池メーカーVE-Jとの連携開始－

容量回復技術を事業化する上で想定される課題の把握

- ・回復処理可能な缶の設計・工程検討、コスト試算

#### 最終的なアウトプット（2023年3月）

- ・容量低下したバッテリーの正・負極容量回復可能な手法提案・事業化検討結果