

2022年3月31日

## 報告書

実施期間 2021年5月20日～2022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

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

# 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

2021年5月20日～ 2022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

学部4年生 石川 幸佑

## 目的

- ① リチウムドーブ液による正極への選択的容量回復手法の検討
- ②  $\text{Li}_3\text{N}$  による負極への選択的容量回復手法の検討
- ③ 再生処理後の劣化加速に関する原因検討

## 実施内容

- ① 正極へ選択的にドーブ可能なドーブ液材料の探索
- ②  $\text{Li}_3\text{N}$  による劣化ラミネートセルの容量回復検討
- ③ TEM-EELS による正極材の結晶構造崩れの解析

## 成果

- ① 正極のみに Li ドープ可能な最適なドープ液材料としてリチウム 1 ブロモ 4 フルオロナフタレニド見出した。
- ②  $\text{Li}_3\text{N}$  による容量回復はフルセル電圧で 4.3V まで電圧範囲では容量回復が確認できなかった。
- ③ 操作後、 $\text{NiO}$  を失うことで正極に反応活性な面が露出し、そこに充放電サイクルを重ねたことで表面の結晶構造にさらに大きなダメージを与えた可能性が見出された。

## 目次

<b>第一章</b>	<b>序論</b> .....	<b>6</b>
第一節	リチウムイオン電池の劣化メカニズム.....	6
第二節	リチウムイオン電池のリサイクル.....	6
第三節	リチウムのドーピング法.....	7
第四節	本研究の目的.....	7
<b>第二章</b>	<b>リチウムイオン電池正極への選択的容量回復手法の検討</b> .....	<b>9</b>
第一節	概要.....	9
第二節	実験項.....	9
第一項	電極作製.....	9
第二項	リチウムドーピング法.....	9
第三項	電気化学試験.....	10
第三節	結果と考察.....	12
第一項	リチウムプレドーピング処理.....	12
第二項	LSV 特性評価.....	13
第三項	OCV 特性評価.....	13
第四項	充放電特性評価.....	14
第五項	XRD 特性評価.....	16
第四節	まとめ.....	16
<b>第三章</b>	<b>Li<sub>3</sub>N による負極への選択的容量回復手法の検討</b> .....	<b>24</b>
第一節	概要.....	24
第二節	実験項.....	24
第一項	Li <sub>3</sub> N 含有電解液の作製.....	24
第二項	ラミネートセル.....	24
第三項	ラミネートセルの劣化試験.....	25
第四項	評価セルの構築.....	25
第五項	特性評価（標準セル）.....	26
第六項	特性評価（愛副電解液セル）.....	26

第三節	結果と考察.....	27
第四節	まとめ .....	27
<b>第四章</b>	<b>再生処理後の劣化加速に関する原因検討 .....</b>	<b>31</b>
第一節	概要 .....	31
第二節	実験項 .....	31
第三節	結果 .....	32
第四節	まとめ .....	33
<b>第五章</b>	<b>今後の方針.....</b>	<b>43</b>
<b>参考文献.....</b>		<b>44</b>

# 第一章 序論

## 第一節 リチウムイオン電池の劣化メカニズム

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  
の間研究されている。しかし、劣化を引き起こす副反応は非常に複雑であり、起こっている  
全ての反応を把握することはできていない。そのため、電池の劣化における主要因となっ  
ているメカニズムに焦点を当てて考察する。

電池の劣化は大きく分けて 2 つの要素により起こっていると考えられる。容量の低下と  
出力の低下である<sup>1)</sup>。容量の損失の主な原因は充放電の際、キャリアとなる正極内のリチウ  
ムイオンが損失してしまうことにある<sup>2)</sup>。リチウムイオンが何らかの形で失われると、それ  
に伴い、電極間を移動する電子の量も減少し、結果として電池から取り出せる容量も減少し  
てしまう。出力低下は電池の内部抵抗増加の主な要因となっている。内部抵抗にはいくつかの  
種類が存在する。その例を示すと、電極と集電体間の電子移動抵抗、電極内の電子移動抵抗、  
電極内に存在するリチウムイオンとアニオンの移動抵抗、活物質と電解液間でのリチウム  
イオンの移動抵抗 (電荷移動抵抗)、活物質内のリチウムイオンの拡散抵抗、電解液中のリ  
チウムイオンとアニオンの移動抵抗など多数存在する。

## 第二節 リチウムイオン電池のリサイクル

現在、リチウムイオン電池は電気自動車など、大型用途への利用が拡大しており、それに  
伴い、大型の電池の生産が増加している。しかし、電気自動車に利用されているリチウムイ  
オン電池は定格容量の 80% (容量保持率 80%) に達した時点で寿命とされており、使用で  
きなくなってしまう。しかし、リチウムイオン電池の正極には Co などのレアメタルが使  
用されており、非常に高価である<sup>3)</sup>。そのため、寿命に達した電池のリサイクルに関する研  
究が盛んに行われている<sup>4)</sup>。現在、リサイクルの方針として、電極の中からレアメタルを取  
り出す、つまり材料として再利用する方法の確立が進められている。具体的には取り出した  
電極を酸により溶かし、電解精錬することで成分ごとに金属を取り出す方法などが一般的  
に行われている。しかし、その過程で Cl<sub>2</sub> など、環境に悪影響を及ぼす副産物が生成され  
てしまう事、熱処理など多くのリサイクルするために多くの過程が必要となるため、コスト  
がかかる事など多くの課題が存在する<sup>4)</sup>。

### 第三節 リチウムのドーピング法

リチウムイオン電池は前節で述べたような問題が存在する。その問題を解決するために、使用済み正極材料に対して、リチウムイオンをドーピングし、正極の性能回復手法の開発を検討した。リチウムイオンを失った遷移金属酸化物 (LiTMO) に対し、リチウムイオンをドーピングすることで、正極の容量を回復することが期待できる。1996 年には Abe らによって lithium naphthalenide を用いたグラファイトへのケミカルドーピング手法が報告されている<sup>5)</sup>。本研究ではその手法を正極に対して適用した。ケミカルドーピングの原理は次の通りである。還元剤である lithium naphthalenide が電極材を還元する。その電荷補償としてリチウムイオンが電極の結晶構造中に挿入される。正極へのリチウムケミカルドーピングの反応を以下に示す。



これまでの研究で、キノン系のレドックスメディエーターを用いたリチウムドーピング液が検討されてきた。キノン系の酸化還元電位は一般的に 2~3 V vs Li/Li<sup>+</sup> であり、酸化還元電位が約 4.2 V である正極材料の完全放電に理想的である<sup>6)</sup>。しかし、負極の共存下での使用は想定されておらず、フルセルに適用すると還元力が強すぎ、負極も同時にリチウムドーピングを起こす可能性がある。その場合は、正極が放電状態にも関わらず負極が充電状態となり、セルが破綻する。したがって、正極のリチウムドーピングは可能だが、負極のリチウムドーピングは起こさない、適度な還元力を持つプレドーピング剤が必要になる。また、この従来研究は正極材の「粉末」に対してリチウムドーピングを行っており、正極に使われる Al 集電体がリチオ化によって破壊される可能性は検討されておらず、Al 集電体存在下で適用可能かどうかは不明である。

### 第四節 本研究の目的

電気自動車などに利用されるリチウムイオン電池は定格容量の 80% に達した時点で安全性の問題から車載用電池として使用できなくなってしまう問題が存在する。電気自動車に搭載されている大型電池には Co などのレアメタルが多く使用されており<sup>7)</sup>、資源の回収・再利用が必要である。先行研究では固体法<sup>8)</sup>、電気化学法<sup>9)</sup>、水熱法<sup>10)</sup>、共晶熔融塩法<sup>11)</sup>、イオンサーマル法<sup>12)</sup>などが、使用済み正極材料を再溶解・再利用するために提案されてきた。しかし、今後の正極の直接的なリサイクルの需要に対応するためには、より効率の良い常温プロセスを確立する必要がある。

そこで本研究では、第三節で述べたリチウムドーブ液がリチウムイオンと電子を使用済み正極材料に供給しつつも、負極にはリチウムイオンのドーブは起こさずに正極の比容量のみを回復させるリチウムイオン電池の非破壊リカバリー技術を開発した。この際、電極は実際の電極形態であることを重視し、集電体に塗布された電極として検討を行った。

## 第二章 リチウムイオン電池正極への選択的容量回復手法の検討

### 第一節 概要

本章では、正極へ選択的に Li ドープが可能なリチウムプレドープ種を見出すことを目的として、ケミカルリチウムドープ種であるナフタレニド、およびその誘導体による容量回復検討を行った。まず、各種リチウムドープ液の還元力を確認するため、リニアスイープボルタンメトリを実施し、適切な還元力を持つ種を決定した。続いて正極ハーフセルによるドープの効果確認、また負極ハーフセルによる負極へのドープ発生が起きないことの検証も実施した。また正極へのドープ状況の確認は XRD による結晶学的な側面からも検証した。

### 第二節 実験項

#### 第一項 電極作製

活物質として NMC-111 (MX6, UMICORE Co., Japan)、導電助剤として acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd., Japan)、バインダーとして poly (vinylidene difluoride) (PVdF, #1100, Kureha Co., Japan) を 7 wt.% になるように、NMP (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) に溶解させたものを用い、NMC111 : AB : PVdF = 93 : 3 : 4 (by weight) の割合で混合した。この溶液を自転公転ミキサー (ARE-310, THINKY Co., Japan) を用い、公転速度 2000 rpm で攪拌することで、スラリーが得られた。コーターを用いて、エッチング処理を施した厚さ 15  $\mu\text{m}$  の Al 箔 (Hohsen Co., Japan) 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。NMP を除去するために 100°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させた。その後真空オーブンをを用いて 100°C、12 時間減圧乾燥させた。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Co., Japan) で圧力をかけることで多孔度を調節した。その電極を 60 × 30 mm の大きさの長方形に切り抜いたものを正極として用いた。活物質として graphite、導電助剤として acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd., Japan)、バインダーとして 48.5 wt. % の styrene-butadiene rubber (SBR, TRD2001, JSR Co., Japan) 水分散液、分散剤として 1 wt.% sodium carboxymethylcellulose (CMC, DKS Co., WSC, Japan) 水分散液を適用した。このとき、CMC は graphite、および AB の凝集を抑制するために添加した。上記の材料を graphite : AB : CMC : SBR = 95.7 : 0.5 : 1.8 : 2 (by weight) となるように調製した。この溶液を自転公転ミキサーを用い、公転速度 1000 rpm で攪拌することで電極スラリーが得ら

れた。コーターを用いて、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の Cu 箔 (Hohsen Co., Japan) 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。水を除去するために 40°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させた。その後真空オーブンをを用いて 80°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Co., Japan) で圧力をかけることで多孔度を調節した。その電極を 60×32 mm の大きさの長方形に切り抜いたものを負極として用いた。

## 第二項 リチウムドーピング法

### <リチウムドーピング液の調製>

4-methyltetrahydropyran (MTHP, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) に naphthalene 誘導体を 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  の濃度となるように溶解させた溶液に、naphthalene 誘導体と等モル量の金属リチウムを溶解させた溶液をリチウムドーピング液として使用した。Naphthalene 誘導体として、1-Fluoronaphthalene (FN, Tokyo Chemical Industry Co., Japan)、1-Bromo-4-fluoronaphthalene (BFN, Tokyo Chemical Industry Co., Japan)、1-Bromonaphthalene (BN, Tokyo Chemical Industry Co., Japan)、1,4-Dibromonaphthalene (dBN, Tokyo Chemical Industry Co., Japan) を使用した。

### <リチウムドーピング処理>

容量維持率が減少した NMC-111 正極を模擬するために、部分的な充電を行うことで、Li の一部を引き抜いた NMC-111 正極を作製した。その正極の比容量を回復するために、上述の NMC-111 正極を、前節で示したリチウムドーピング液に 24 時間浸漬させ、リチウムイオンドーピングを行った。24 時間後、電極を取り出し、MTHP で 3 回洗浄したのち、一晚真空乾燥させた。この一連の作業をリチウムドーピング処理と定義する。リチウムドーピング処理は Ar 雰囲気グローブボックス (ピュアボックス、YAMATO Co., Ltd., Japan) 中で行った。

## 第三項 電気化学試験

### <電気化学セル>

・ Linear Sweep Voltammetry (LSV) 用

Ar 雰囲気グローブボックス内で二極式セルを構築した。セルとして HS フラットセル

(Hohsen Co.) を使用した。作用極としてステンレス、対極として金属リチウムを使用した。またセパレーターとしてポリプロピレン系微多孔膜 (PIF16, Asahi kasei Co., Japan) を 2 枚使用した。1 M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) に対して体積比 1% の割合で各種ドープ液を混合したものを電解液として用いた。

#### ・ Open Circuit Voltage (OCV)、充放電試験用

Ar 雰囲気グローブボックス内で二極式セルを構築した。セルとして HS フラットセル (Hohsen Co., Japan) を使用した。作用極としてリチウムドープ処理を行った NMC-111 正極、対極として金属リチウムを使用し、セパレーターとしてポリプロピレン系微多孔膜 (PIF16, Asahi kasei Co., Japan) を 2 枚使用し、電解液として、1 M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) を使用し、正極ハーフセルを構築した。一方、作用極としてリチウムドープ処理を行った graphite 負極、対極として金属リチウムを使用し、セパレーターとしてポリプロピレン系微多孔膜 (PIF16, Asahi kasei Co., Japan) を 2 枚使用し、電解液として、1 M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) を使用し、負極ハーフセルを構築した。

#### < Open Circuit Voltage (OCV) >

リチウムドープ処理後、リチウムドープの有無を調査するために、開回路電圧 (OCV) を測定した。定常状態の OCV を確認するために、測定は 12 時間行った。

#### < 充放電試験 >

##### ① 正極ハーフセル

12 時間の OCV 測定後の正極ハーフセルに対し、充放電試験を行い、リチウムドープの有無、その後の充放電サイクルにおける充放電容量の推移を調査した。測定装置として電気化学測定システム (VMP-300, Bio-Logic Science Instruments) を用いた。測定は OCV から 4.3 V に達するまで定電流定電圧条件で充電を行った。その後、セル電圧が 3.0 V に達するまで定電流条件で放電を行った。1 C の電流値を 140 mA g<sup>-1</sup> と定義し、初回充電のみ 0.2 C、それ以降は 2 C の条件で合計 5 サイクル充放電試験を行った。

##### ② 負極ハーフセル

正極ハーフセルと同様に、12 時間の OCV 測定後の負極ハーフセルに対し、充放電試験を行い、リチウムドープの有無、その後の充放電サイクルにおける充放電容量の推移を調査し

た。測定装置として電気化学測定システム (VMP-300, Bio-Logic Science Instruments) を用いた。条件は OCV から 3.0 V に達するまで定電流定電圧条件で充電を行った。その後、セル電圧が 0.005 V に達するまで定電流条件で放電を行った。1 C の電流値を  $372 \text{ mA g}^{-1}$  と定義し、初回充電のみ 0.1 C、それ以降は 1 C の条件で合計 5 サイクル充放電試験を行った。

### <XRD 測定>

リチウムドープ処理による NMC-111 の結晶構造の変化を確認するために、X 線回折装置 (Ultima IV, 株式会社リガク) を用いて pristine NMC-111、SOC 100% NMC-111、リチウムドープ処理後の NMC-111 に対して X 線回折測定を行った。リチウムドープ処理後の NMC-111 は、リチウムドープ工程の後、Ar 雰囲気グローブボックス内で MTHP を用いて洗浄した後、パスボックス内にて一晩真空乾燥することで作製した。また、充電を行ったセルはドライルーム内で解体した後、満充電状態の NMC-111 を DMC (LBG, Kishida Chemical Co.) を用いて洗浄し、ベルジャーにて一晩真空乾燥させることで作製した。X 線回折の測定条件はそれぞれ次の通りである。X 線管球の加速電圧を 40 kV、放電電流を 40 mA とし、走査速度を  $4.00^\circ \text{ min}^{-1}$ 、サンプリング幅を  $0.02^\circ$  として、 $2\theta = 10.00^\circ - 90.00^\circ$  の範囲で測定した。

## 第三節 結果と考察

### 第一項 リチウムブレドープ処理

Fig. 1 (a)、(b) はそれぞれ lithium naphthalenide 溶液に 24 時間含浸させた後の、NMC-111 正極および graphite 負極の様子である。正極において電極の微細化が確認された。これは lithium naphthalenide の高い還元力により集電箔の Al が Li との合金化反応を起したことに由来すると考えられる。一方で、上記の負極において湾曲が確認された。これは graphite にリチウムがドープされた結果、graphite が体積膨張したことに由来すると考えられる。以上の結果から、lithium naphthalenide 溶液の還元電位は、Al と Li の合金化反応の反応電位である 0.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> よりも低いと考えられる。高い還元性を有する lithium naphthalenide 溶液をリチウムドープ溶液として適用することで、正極集電体である Al 箔の破損、および負極へのリチウムドープが懸念される。FN を用いたリチウムドープ液を調製する際に、MTHP に FN を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  の濃度となるように溶解させた結果、リチウムがほとんど溶解

しなかった。その後、1 週間その溶液を静置させた結果、リチウムは一部を除き溶解しなかった。以上の結果から、FN に配位したリチウムの MTHP に対する溶解度が低いことが明らかになったため、リチウムドープ液として適当ではないと判断した。また、BFN、BN および dBN を用いてリチウムドープ処理を行った場合、正極、負極共に腐食・劣化は見られず、リチウムドープ液による lithium naphthalenide 溶液によるリチウムドープ処理において確認できた正極の破壊、および負極の変形は確認できなかった。よってこれらのリチウムドープ液は正極へのリチウムドープに適応できる可能性が示唆された。

## 第二項 LSV 測定

それぞれのリチウムドープ液の酸化電位を明らかにするために LSV を行った。Fig. 2 に各種のリチウムドープ液および 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC=3:7 用いた電解液の LSV 測定の結果を示す。このとき、1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC=3:7 の電解液の LSV 測定を 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC=3:7 の酸化分解がリチウムドープ液の LSV 測定結果に与える影響を調査するために行った。1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC=3:7 の電解液において、酸化電流が約 4.2 V で僅かに確認された。この酸化電流は電解液の分解に由来すると考えられる。一方、BFN、BN および dBN を用いたリチウムドープ液を含む電解液のリニアスイープボルタモグラムにおいて、それぞれ 4.0、3.9 および 4.1 V に酸化電流が確認できた。それらの酸化電流は、リチウムドープ液が酸化され、リチウムが配位した naphthalene 誘導体から、リチウムイオンが配位しない中性 naphthalene 誘導体に変化する反応に対応すると考えられる。それらの酸化電流から、BN、BFN、dBN の順に還元力が高く、いずれのリチウムドープ液は NMC-111 の酸化還元電位が約 4.2 V であることから NMC-111 に対してリチウムドープが可能な還元力を持つと考えられる。以上の結果から BFN、BN および dBN はリチウムドープ液に適しているナフタレン誘導体であることが確認できた。

## 第三項 OCV 測定

リチウムドープ処理後、リチウムドープの有無を調査するために、開回路電圧 (OCV) を測定した。定常状態の OCV を確認するために、測定は 12 時間行った。Fig. 3 (a)、(b) にリチウムドープ処理後の NMC-111 正極ハーフセル、graphite 負極ハーフセルの OCV の測定結果を示す。Fig. 3 (a) より、SOC 100% NMC-111 を作用極に用いたハーフセルの OCV は約 4.2 V であることが確認された。SOC 100% NMC-111 電極を BFN、BN および dBN

を用いたリチウムドーブ液に 24 時間含浸させた結果、含浸後の NMC-111 電極の OCV はいずれも約 3.5 V であった。それらの結果から各種のリチウムドーブ液を用いたリチウムドーブ処理により SOC 100% NMC-111 に対してリチウムがドーブされたことが示唆された。また、Fig. 3 (b) より、pristine graphite を作用極に用いたハーフセルの OCV は約 3.0 V であることが確認された。Pristine graphite に BFN、BN および dBN を用いたリチウムドーブ液に 24 時間含浸させた結果、含浸後の graphite 電極の OCV はいずれも約 3.0 V であった。それらの結果から、各種のリチウムドーブ液を用いたリチウムドーブ処理により pristine graphite へのリチウムドーブはされないことが示唆された。

#### 第四項 OCV 測定

リチウムドーブの有無、リチウムドーブ処理による電極への影響の有無を調査するために、リチウムドーブ後の正極の充放電サイクルにおける充放電容量の推移を充放電試験にて調査した。Fig. 4 (a) - (c) に OCV 測定終了後の正極ハーフセルを用いた充放電試験の結果を示す。さらに、充放電試験の結果得られた、種々のリチウムドーブ液を用いたリチウムドーブ処理後の正極、および pristine NMC-111 の 1-3 サイクルにおける充放電容量を Table 1 に示した。BFN、BN および dBN を用いてリチウムドーブを行った NMC-111 を作用極に用いた場合、初回充電容量はそれぞれ 154 mAh g<sup>-1</sup>、143 mAh g<sup>-1</sup> および 145 mAh g<sup>-1</sup> であった。また、Fig. 4 (d) に pristine NMC-111 を用いた場合の正極ハーフセルの充放電試験の結果を示す。Pristine NMC-111 を作用極に用いた場合、初回充電容量は 151 mAh g<sup>-1</sup> であった。Fig. 4 (a) - (c) より、BFN を用いてリチウムドーブした NMC-111 は、初回充電過程において、他のリチウムドーブ液を用いたものに比べ、高い比容量を示した。その比容量が、Fig. 4 (d) に示した pristine NMC-111 の初回充電容量と同等であったことから、BFN を用いてリチウムドーブした NMC-111 には、リチウムドーブ処理において、pristine NMC-111 に含まれるリチウムイオンと同程度の量のリチウムイオンがドーブされたと考えられる。さらに、BFN を用いてリチウムドーブした NMC-111 は、1-3 サイクルの間、pristine NMC-111 と同等の容量維持率を示した。上記の結果から、SOC 100% NMC-111 に対し、BFN を用いてリチウムドーブを行うことで、pristine NMC-111 と同じ状態に回復させることができると考えられる。一方、Fig. 4 (b)-(d) より、BN、および dBN を用いてリチウムドーブした NMC-111 は pristine NMC-111 に比べ、同等の比容量を示したが、1-3 サイクルの間、BFN を用いたものに比べ低い容量維持率を示すことが明らかになった。Fig. 2 より、BN、および dBN は BFN に比べ、高い還元性を有することから、BN、および dBN を用いたり

チウムドーピング過程において、SOC100%NMC-111 に不可逆な変化が生じたと考えられる。その不可逆な変化が BN、および dBN を用いたリチウムドーピング後の NMC-111 の低い容量維持率の要因であると考えられる。

Table 1 1<sup>st</sup> to 3<sup>rd</sup> cycle charge/discharge capacities of the half-cells using charged NMC-111 with or without Li doping. Various Li doping reagents in MTHP electrolytes were tested.

Cathode	Lithium doping solution	1 <sup>st</sup> charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	1 <sup>st</sup> discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	2 <sup>nd</sup> charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	2 <sup>nd</sup> discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	3 <sup>rd</sup> charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	3 <sup>rd</sup> discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )
SOC 100% NMC-111	BFN in MTHP	154	120	119	118	119	118
SOC 100% NMC-111	BN in MTHP	143	83	78	76	76	74
SOC 100% NMC-111	dBN in MTHP	145	109	100	98	94	94
Pristine NMC-111	-	151	120	118	119	119	119

Fig. 5 (a) - (c) に OCV 測定終了後のセルを用いた負極ハーフセルの充放電試験の結果を示す。BFN、BN および dBN を用いてリチウムドーピングを行った *pristine graphite* の初回放電容量はいずれも 0 mAh g<sup>-1</sup> であった。この結果から、いずれのリチウムドーピング液を用いても *graphite* に対してリチウムがドーピングされないことが確認できた。これらの結果から、BFN、BN および dBN は正極にはリチウムドーピングでき、負極にはリチウムがドーピングされないことが確認された。これは、*naphthalene* に電子求引基を付加することでリチウムドーピング液の還元力が弱まったことに由来するものと考えられる。

## 第五項 XRD 測定

Fig. 6 に pristine NMC-111、SOC 100% NMC-111 および BFN を用いてリチウムドープ処理をした後の NMC-111 の XRD 測定の結果を示す。pristine NMC-111、SOC 100% NMC-111 および BFN を用いてリチウムドープ処理をした後の NMC-111 の XRD パターンにおいて、それぞれ 18.6、18.2 および 18.6° に (003) 面に帰属されるピークが確認できた。図より pristine NMC-111 のピークと比較して、SOC 100% NMC-111 のものは低角度にシフトしていることが確認された。これは、遷移金属酸化物層間の距離が広がったことを示唆する。この変化は、Li 空孔の存在により、金属酸化物間の静電的な反発が生じたことに由来すると考えられる。一方、BFN を用いたリチウムドープ液でリチウムドープ処理を行った NMC-111 のピークは Pristine NMC-111 のピークと同じ位置に確認された。この結果から、BFN を用いたリチウムドープ処理後、SOC 100% NMC-111 の Li 空孔 が消失したと考えられる。以上の結果から、BFN を用いることで SOC 100% NMC-111 へのリチウムドープが示唆され、BFN はリチウムドープ液に適している naphthalene 誘導体であると考えられる。

## 第四節 まとめ

本研究では、リチウムイオン電池に含まれる資源が廃棄される問題を解決するために、使用済み正極材料にリチウムイオンをドープすることで正極の比容量を回復し、使用済み正極材料を再利用することを検討した。正極比容量回復のために、naphthalene 誘導体を用いたリチウムドープ液がリチウムイオンと電子を使用済み正極材料に供給する反応を活用した。Naphthalene 誘導体として FN、BFN、BN および dBN を使用した。それぞれのリチウムドープ液を用いて SOC 100% NMC-111 にリチウムドープ処理を行い、それらの正極を、LSV、OCV、充放電試験、XRD によって調査した結果から、リチウムドープ液に最も適した naphthalene 誘導体を探索した。FN については、リチウムドープ液を調製する段階で、リチウムの溶解度が低いことが明らかになったため、リチウムドープ液として適当ではないと判断した。LSV の結果から BFN、BN および dBN を用いたリチウムドープ液は NMC-111 の酸化還元電位が約 4.2 V であることからいずれも NMC-111 に対してリチウムドープが可能である還元力を持つことが確認された。また、BFN、BN および dBN を用いたリチウムドープ処理後の NMC-111 を作用極に用いた際のハーフセルの OCV 測定結果から、SOC 100% NMC-111 に比べ、電圧が低いことが確認できた。その結果からいずれのリチウムドープ液を用いた場合でも SOC 100% NMC-111 に対してリチウムドープ

が可能であることが示唆された。しかしながら、充放電試験の結果から、BFN を用いたリチウムドープ液でリチウムドープ処理を行った NMC-111 を作用極に用いた場合、充電容量、放電容量ともに pristine NMC-111 を作用極に用いた場合の容量に相当し、使用済み正極の性能回復ができたことが確認されたが、BN および dBN を用いてリチウムドープしたものは、低い容量維持率を示した。XRD の結果から、BFN を用いたリチウムドープ処理により、SOC 100% NMC-111 の (003) 面のピークが高角度にシフトし、pristine NMC-111 の (003) 面のピークと同じ位置に確認され、Li 空孔の消失が確認された。これらの結果から、BFN がリチウムドープ液用の naphthalene 誘導体に最も適していることが確認された。

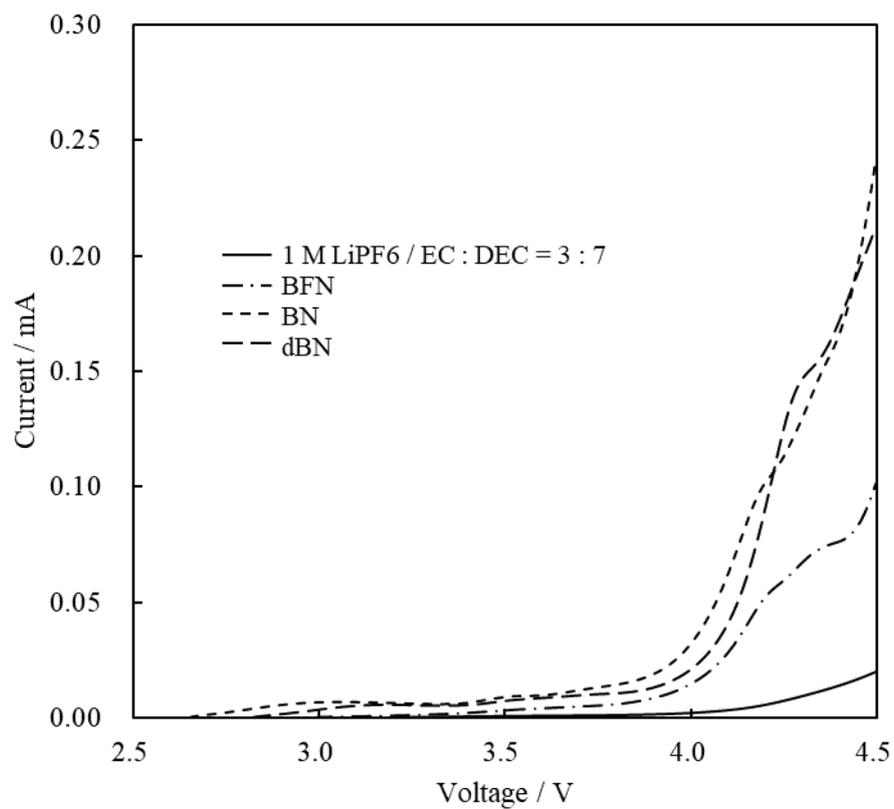
(a)



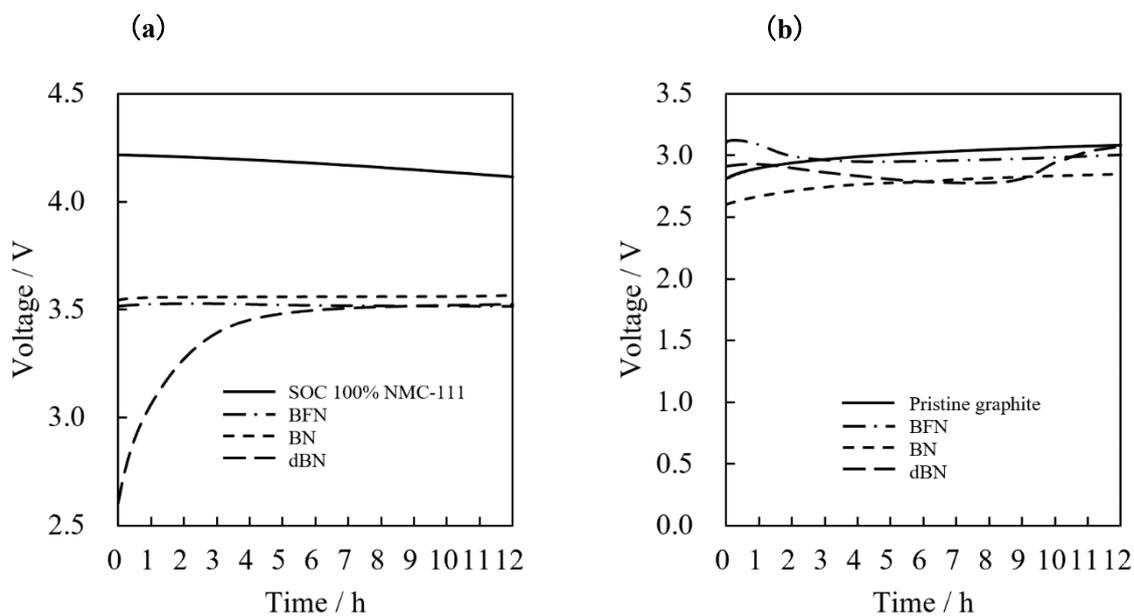
(b)



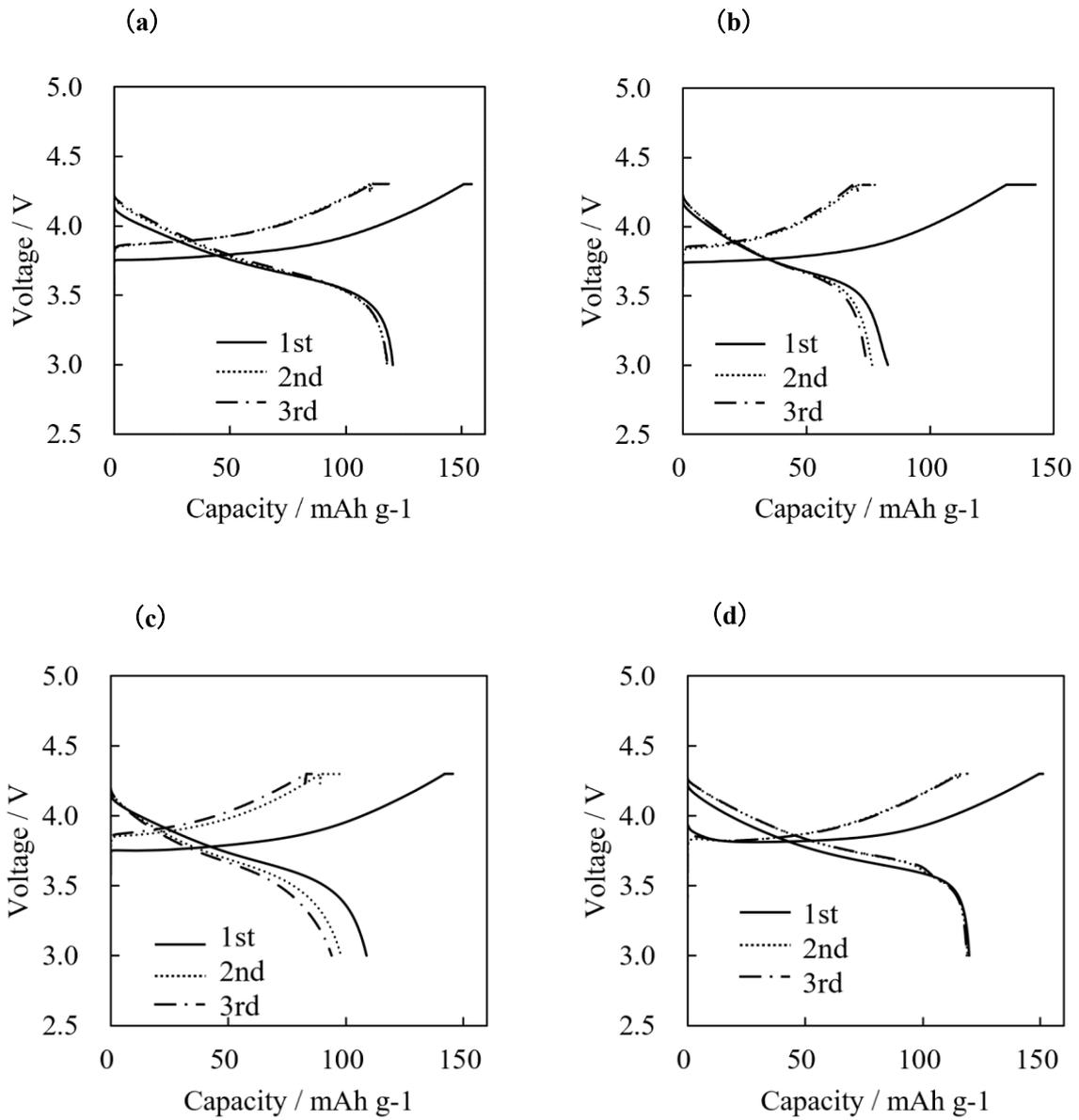
**Fig.1** Photographs of cathode (a) and anode (b) after pre-dope using



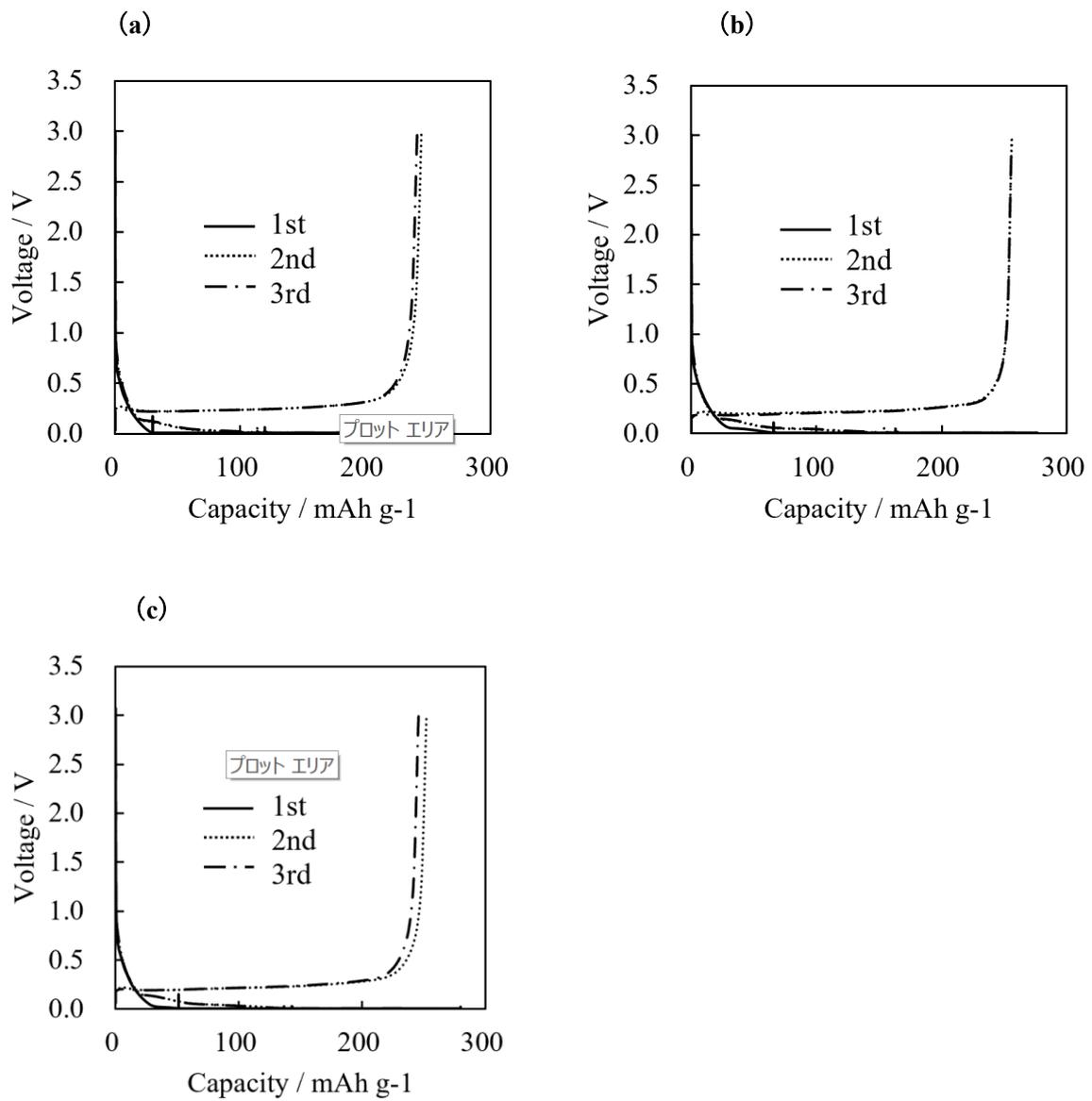
**Fig. 2** Linear sweep voltammogram of 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 3 : 7 and various Li doping reagents in MTHP.



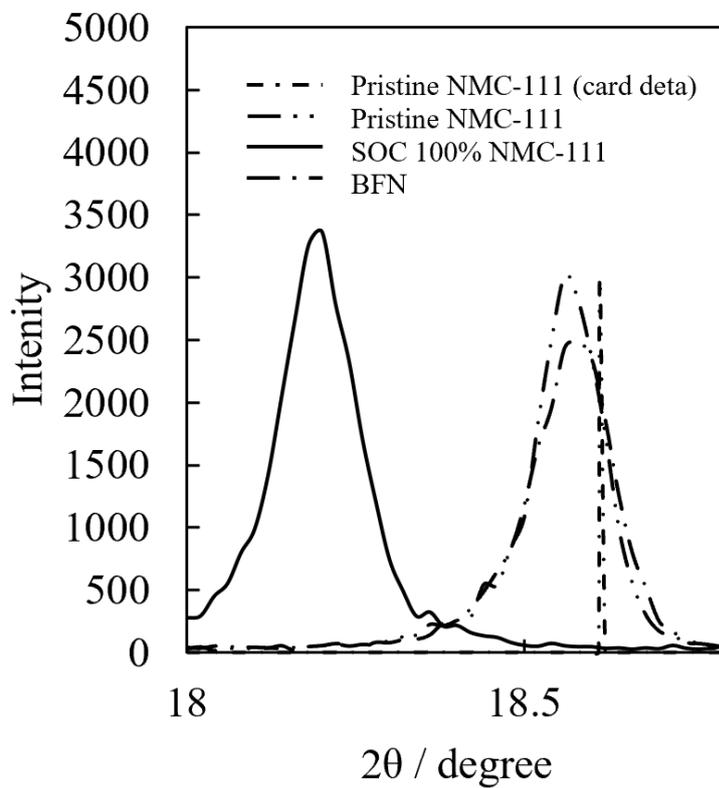
**Fig. 3** (a) OCV changes of the half-cells using charged NMC-111 with and without Li doping. (b) OCV changes of the half-cells using graphite with or without Li doping. Various Li doping reagents in MTHP electrolytes were tested.



**Fig. 4** Charge-discharge curves of Li-doped NMC-111 electrodes using (a) BFN (b) BN and (c) dBN solution and (d) pristine NMC-111.



**Fig. 5** Charge-discharge curves of Li-doped graphite electrodes using lithium coordinated (a) BFN (b) BN (c) dBN solution.



**Fig. 6** (003) XRD patterns of the re-lithiated cathode with the lithium coordinated BFN in DME, pristine NMC-111 and SOC 100% NMC-111.

## 第三章 $\text{Li}_3\text{N}$ による負極への選択的容量回復手法の検討

### 第一節 概要

本章では、共同研究先である FRCCP RAS(RESEARCH CENTER FOR CHEMICAL PHYSICS RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES)にて検証されている負極への選択的リチウムイオンドープ手法をラミネートセルレベルで検討した。ここで用いられる手法もケミカルドープ法であり、窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) を活用したものである。簡易的ではあるが電解液中に溶解した  $\text{Li}_3\text{N}$  の効果について充放電試験から検討する。また容量の回復効果を明確に確認するため、評価セルは劣化セル(事前に充放電サイクル試験によって劣化させたもの)を使用した。

### 第二節 実験項

#### 第一項 $\text{Li}_3\text{N}$ 含有電解液の作製

セル容量回復のための電解液として、 $\text{Li}_3\text{N}$  を添加した電解液を作製する。作成手順については FRCCP RAS より提案頂いた Fig.7 に示すような方法で作製した。まず 1.0M の濃度の  $\text{LiClO}_4$  を用意し、EC:DEC (3:7 v/v) に溶解させた電解液を作製する。その後濃度が 5 Mm となるように、 $\text{Li}_3\text{N}$  を電解液に添加し、マグネティックスターラーを使用して 5 日間攪拌を継続する。 $\text{Li}_3\text{N}$  の溶解は非常に遅いが、溶解すると電解液が薄い赤色に呈色する。(Fig.8) 以上の方法でできた“回復電解液”を用いて、充放電試験の検討を行った。

#### 第二項 ラミネートセル

電極は第二章二節にて作製したものと同様に作成したものを使用した。セル構成として 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  $\text{LiPF}_6$  / 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、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  $-80\text{ kPa}$  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、 $-80\text{ kPa}$  の減圧下に 30 分間静置し、電解液を合材電極内の空隙まで十分に浸透させた。

### 第三項 ラミネートセルの劣化試験

劣化した電池を得るための試験は、初回サイクルは  $60^\circ\text{C}$  環境、電圧範囲  $3.0\text{ V}-4.3\text{ V}$  にて行った。定電流条件 (C.C. mode)  $10\text{ mA}$  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  $10\text{ mA}$  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 h で割った値を 1C 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  $25^\circ\text{C}$  環境、電圧範囲  $2.5\text{ V}-4.2\text{ V}$  にて行った。C.C. mode  $0.1\text{ C}$  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  $0.1\text{ C}$  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。その後、セルの初期性能を確認するために  $25^\circ\text{C}$  環境、電圧範囲  $2.5\text{ V}-4.2\text{ V}$ 、電流密度 1C にて充放電を行った。4 サイクル目以降の劣化試験の条件は 3 サイクル目と同様であり、環境温度のみ  $60^\circ\text{C}$  に変更して行った。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。

### 第四項 評価セルの構築

試験順序としては特性比較を考慮して次のように行った。

- ① 劣化セルの電解液を  $1.0\text{M LiClO}_4+\text{EC:DEC}$  (3:7 v/v)に入れ替えて特性評価 (標準セル)
- ② ①試験後のセルの電解液を回復電解液に入れ替えて特性評価。(回復電解液セル)

今回、 $\text{Li}_3\text{N}$  を電解液に溶解させるためには、 $\text{LiPF}_6$  塩ではなく、 $\text{LiClO}_4$  を用いる必要がある。これは  $\text{LiClO}_4$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  が相互作用することによって 1 種の配位構造を形成し、溶媒への溶解性が向上するためである。よって  $\text{Li}_3\text{N}$  のドーピングによって容量増加が確認できたかどうかの検証には、比較系として  $\text{LiClO}_4$  の塩を含む電解液で評価したセルが必要となる。また容量回復効果を見込むためには、劣化のないフレッシュなセルでは効果の確認が難しく、サイク

ル劣化したセルで検証を行うことが望ましい。しかしながら  $\text{LiClO}_4$  を含む電解液で劣化試験を実施することは困難であり、再現性に乏しいことが予想されることから、劣化セルのセットアップは、従来通り  $\text{LiPF}_6$  塩系の電解液を持つセルで実施し、劣化処理後のセルについて、あらためて電解液を  $\text{LiClO}_4$  に入れ替えることで評価を進めた。そのセルおよび試験評価が上記の①に該当する。

手順として、サイクル劣化試験後のセルのラミネート余白部分を切開して、 $1.0\text{M LiClO}_4 + \text{EC:DEC (3:7 v/v)}$  を注液してセル内部を洗浄し、廃棄。これを5回繰り返すことでセル内部を洗浄したのち、最後に  $2\text{ ml}$  の  $1.0\text{M LiClO}_4 + \text{EC:DEC (3:7 v/v)}$  を加えて封止し、測定用のセルとした。このようにして作製したセルを標準セルとした。

#### 第五項 特性評価（標準セル）

次にこの標準セルの電池特性を測定した。測定条件は  $25^\circ\text{C}$  環境、電圧範囲  $2.5\text{ V} - 4.2\text{ V}$  にて行った。充電は  $\text{C.C. mode } 0.05\text{ C}$  でセル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、 $\text{C.V. mode}$  で  $0.005\text{ C}$  検出まで試験継続し、放電は  $\text{C.C. mode } 0.1\text{ C}$  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。

#### 第六項 特性評価（回復電解液セル）

上記の標準セルの試験後、同様にセルのラミネート余白部分を切開して、 $1.0\text{M LiClO}_4 + \text{EC:DEC (3:7 v/v)} + 5\text{ mM Li}_3\text{N}$  を注液してセル内部を洗浄し、廃棄。これを5回繰り返すことでセル内部を洗浄したのち、最後に  $2\text{ ml}$  の  $1.0\text{M LiClO}_4 + \text{EC:DEC (3:7 v/v)} + 5\text{ mM Li}_3\text{N}$  を加えて封止し、測定用のセルとした。このようにして作製したセルを回復電解液セルとした。

次にこの標準セルの電池特性を測定した。測定条件は  $25^\circ\text{C}$  環境、電圧範囲  $2.5\text{ V} - 4.2\text{ V}$ 、もしくは  $2.5\text{ V} - 4.3\text{ V}$  にて行った。充電は  $\text{C.C. mode } 0.05\text{ C}$  でセル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、 $\text{C.V. mode}$  で  $0.005\text{ C}$  検出まで試験継続し、放電は  $\text{C.C. mode } 0.1\text{ C}$  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。

### 第三節 結果と考察

この  $\text{Li}_3\text{N}$  がケミカルドープを発生させる作用は、まず  $\text{Li}_3\text{N}$  の酸化分解しそれに伴う電荷補償の形で負極へのリチウムの挿入反応が起きるとい原理である。つまり正極を酸化側へ

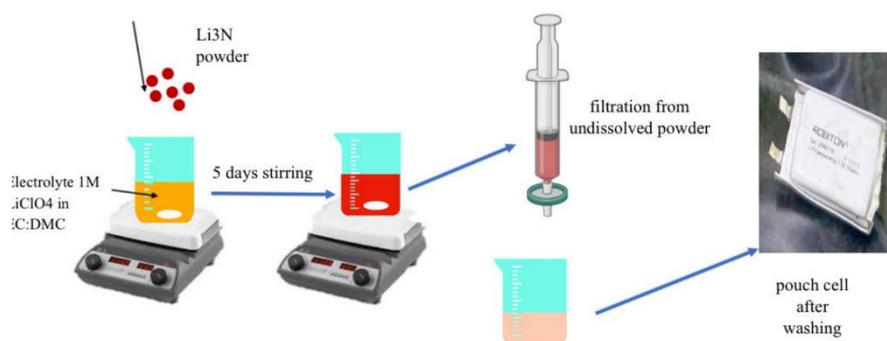
分極させ、 $\text{Li}_3\text{N}$  の酸化分解電位に達したところでドーブ反応が発生する。よって正極が担保できる電位範囲、すなわち正極の結晶構造崩壊、もしくは電解液の酸化分解が起きない電位範囲内でドーブ反応を起こす必要がある。そのため、充放電における作動電圧の上限の設定を安全な範囲として2種：2.5-4.2V、2.5-4.3Vを設定し、充放電を実施した。

Fig.9 に 2.5-4.2V の電圧範囲における充放電特性の結果を示す。充電モードにおいてはどちらも同等の容量が発現しており、短絡などは発生していないことが確認される。一方、放電モードでは回復電解液セルは予想に反して約 8 mAh ほど容量が低くなった。また Fig.10 の 2.5-4.3 V の電圧範囲における結果も同様である。よって  $\text{Li}_3\text{N}$  による容量回復の傾向はみられなかった。 $\text{Li}_3\text{N}$  の酸化分解まで電位到達できていない可能性がある。

#### 第四節 まとめ

本章では、 $\text{Li}_3\text{N}$  による負極への選択的リチウムドーブがフルセルにおいて可能かどうかの検証を実施した。十分な検証時間が取れなかったため、良好な検討、考察に至らなかったが、おそらく  $\text{Li}_3\text{N}$  の酸化分解電圧に達していないことが問題であるのと、 $\text{Li}_3\text{N}$  の溶解濃度が低いため、より溶解度が高く、かつ同水準の酸化分解電位を持った別のアニオン種での検討のほか、今回添加した電解液量も 2 ml と少ないため（ただし電極の空隙、セパレーターの空隙、ラミネートのデッドスペースから考慮した注液量ではある）液量の調整によって急激に改良がなされる可能性もある。今後もこのような検討継続が必要である。

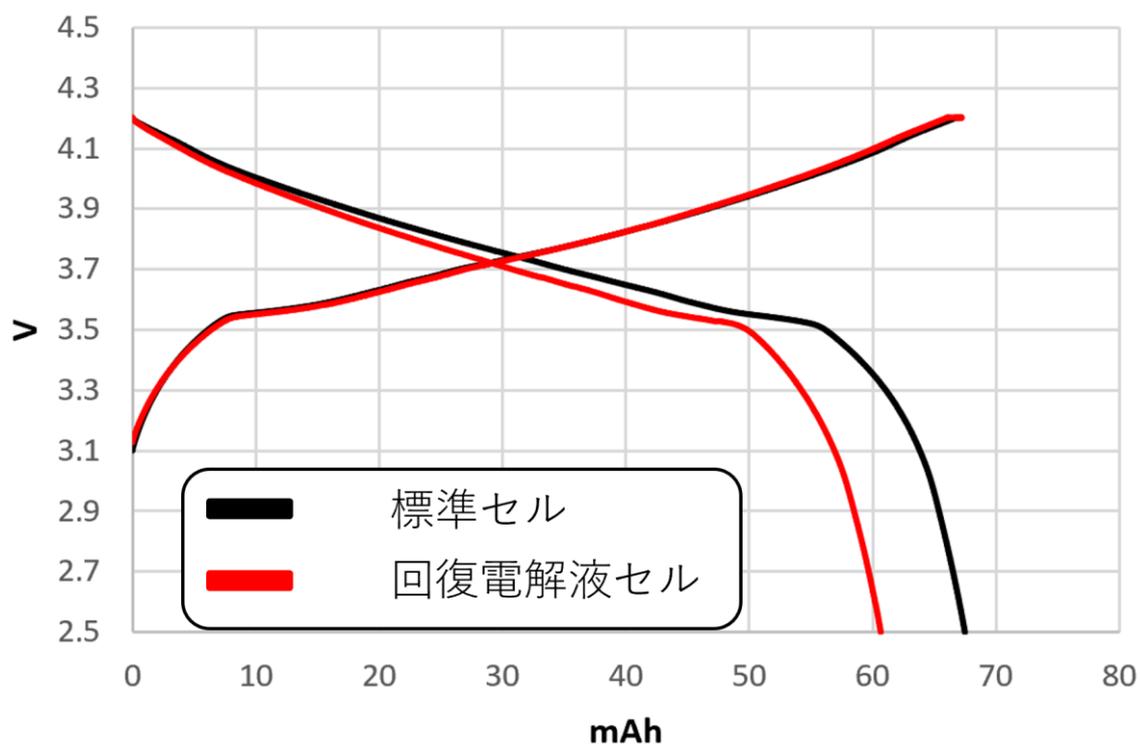
## Li<sub>3</sub>N Addition to electrolyte for pouch cell



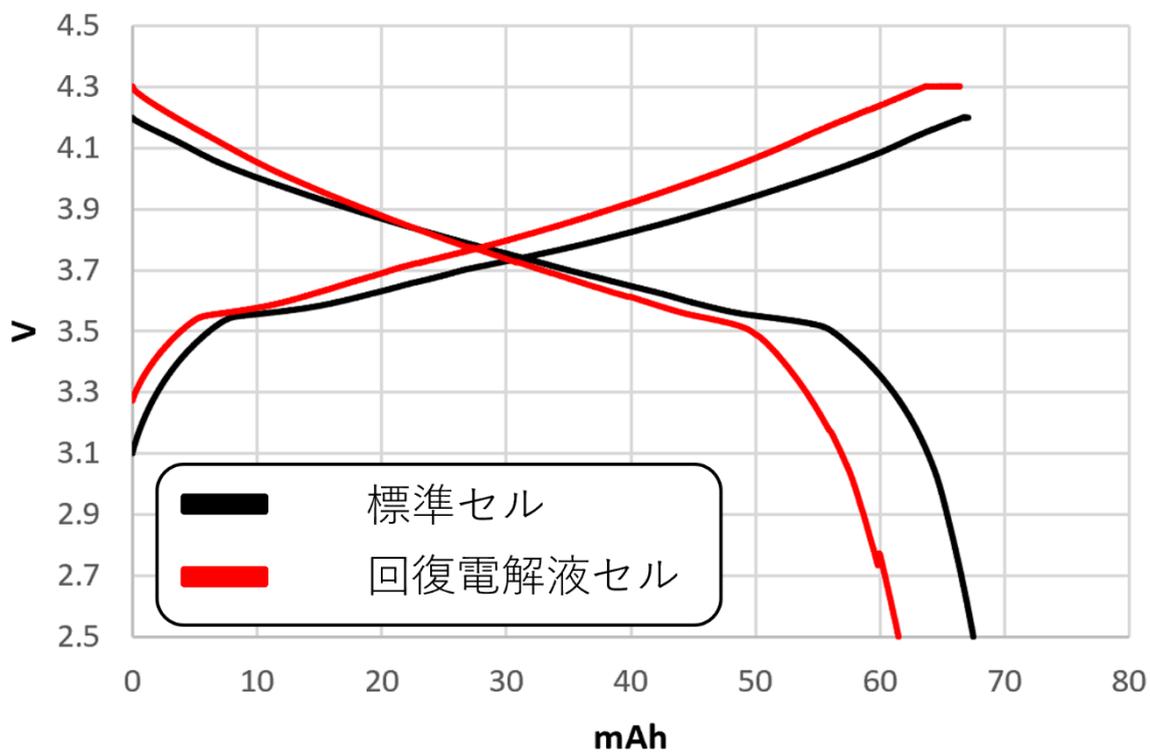
**Fig. 7** Preparation method for LiClO<sub>4</sub>+EC DEC 3:7 v/v + 5m M Li<sub>3</sub>N.



**Fig. 8** Photo image of prepared electrolyte (LiClO<sub>4</sub>+EC DEC 3:7 v/v + 5m M Li<sub>3</sub>N)



**Fig. 9** Charge-discharge curves for the cells with (black) standard cell (electrolyte:  $\text{LiClO}_4$ +EC DEC 3:7 v/v), (red) “recover electrolyte cell” (electrolyte:  $\text{LiClO}_4$ +EC DEC 3:7 v/v + 5m M  $\text{Li}_3\text{N}$ ). Measurement conditions: Voltage range : 2.5~4.2 V, Charge rate: 0.05C, Discharge rate: 0.1C



**Fig. 10** Charge-discharge curves for the cells with (black) standard cell (electrolyte:  $\text{LiClO}_4$ +EC DEC 3:7 v/v), (red) “recover electrolyte cell” (electrolyte:  $\text{LiClO}_4$ +EC DEC 3:7 v/v + 5m M  $\text{Li}_3\text{N}$ ).

Measurement conditions:

Voltage range : 2.5~4.3 V, Charge rate: 0.05C, Discharge rate: 0.1C for “standard cell ”

Voltage range : 2.5~4.3 V, Charge rate: 0.05C, Discharge rate: 0.1C for “recover electrolyte cell”

## 第四章 再生処理後の劣化加速に関する原因検討

### 第一節 概要

本章では、前年度までに検討した以下容量回復手法において課題となっていた原因調査に取り組んだ。すなわち回復手法実施後に充放電サイクルの劣化速度が速まる現象があったため、その要因を調査した。まず 20 年度に実施した回復操作は、放電状態(2.5V の端子電圧維持)維持を行い、負極深部に残存した Li を可能な限り正極に戻すことを目的とした操作である。

その検討によって際にわかったことは主に下記①②である。

① 操作後に充放電実施すると、容量の回復、出力特性の向上を確認。

②XRD、XPS、XAFS 等の X 線による解析で正極表面を観察した結果、サイクル後に正極表面に形成されていた NiO が、操作後ではなくなっていることが結晶構造の変化から観測された。

※①②の相関は不明であるが、NiO は非常に高抵抗な物質であるため、それが無くなることで界面抵抗低減により出力特性改善は説明できると一旦結論付けた。

しかしながらサイクルを継続するとサイクル数-容量のカーブの傾きが、操作前よりも大きくなる、すなわち劣化が早まる現象が確認された。

今回は TEM-EELS による正極の表面解析を行い、深さ方向の結晶構造の劣化などについて検証した。結果として操作後、NiO を失うことで正極に反応活性な面が露出し、そこに充放電サイクルを重ねたことで表面の結晶構造にさらに大きなダメージを与えた可能性が見出された。

### 第二節 実験項

正極活物質の界面とバルクの化学状態を直接観察し、結晶構造崩壊の有無を確認するため。測定対象の電極は

正極①：放電処理後、サイクル実施品

正極②：放電処理後品

の 2 種を検討した。正極①は NiO 除去後にサイクルした後の状態を、正極②は NiO を取り去った直後の状態をそれぞれ想定している。

<正極①の準備>

まず、ラミネートセルに 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) + 3 wt% LiDFOB を 1.5 mL 注液した。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。続いて、セルの初期性能確認のため、2,3 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。4 サイクル目以降の充放電条件は 3 サイクル目と同様にし、環境温度のみ再び 60°C に上げ、セルの容量保持率が 80% となるまで充放電を行った。その後、劣化後のセルの性能確認のため、25°C 環境、電流密度 1 C にて充放電を 3 サイクル行った。その後、劣化セルの封をハサミで切り、内部の電解液を取り出した (操作 1)。フレッシュな電解液を 1.5 mL 加えた (操作 2)。この一連の操作を以後電解液入れ替え 1 回と表記する。この電解液入れ替え 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、25°C 環境、電流密度 1 C にて定電流充放電を 3 サイクル行った。そして、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。その後、電解液入れ替えを 5 回行った。最後に放電維持後のセル性能確認のため、25°C 環境、電流密度 1 C にて充放電を 3 サイクル行った。その後、60°C 環境にて劣化試験を行い、放電維持後のサイクル特性を確認したのち、セルを解体して①電極を得た。

#### <電極②の準備>

電極①同様の操作で、放電処理までを実施したセルを解体し、②電極を得た。

TEM-EELS は 200 kV JEM-2100F を利用し、正極活物質のバルクと界面付近を観察した。観察対象元素は O, Mn, Co, Ni の 4 種である。

### 第三節 結果

Fig. 11 は、EELS スペクトルを取得するための電極①と②の断面 TEM 画像である。この STEM は LAADF (低角度円環暗視野) 像である (画像明暗が原子番号・結晶性・試料厚

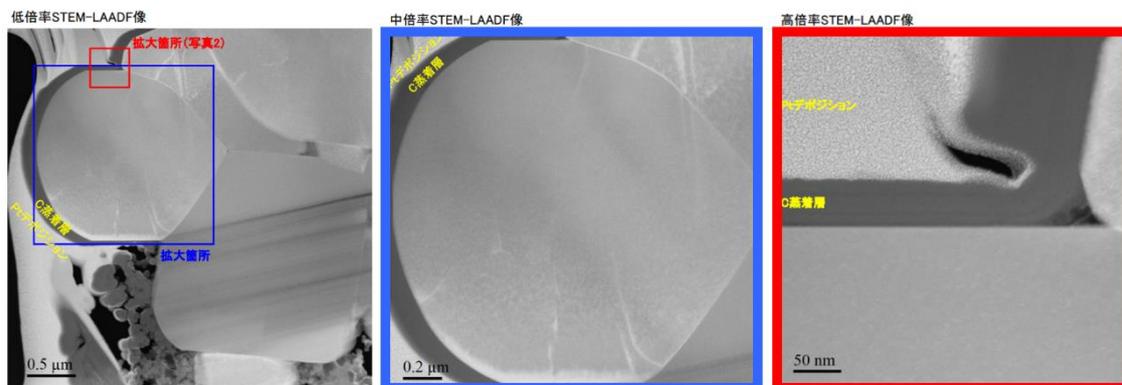
さに依存する)。この LAADF 像から青枠の部分が正極活物質粒子の NMC であると特定した。更に界面領域を特定 (赤枠) した。写真中の「C 蒸着層」および「Pt デポジション」は FIB 断面加工前の保護層であり、試料本来の構造ではない。

Fig.12,13,14,15 はそれぞれ正極①の O-K edge, Mn-L edge, Co-L edge, Ni-L edge についての EELS スペクトルの深さ方向プロファイルである。また Fig.16,17,18,19 はそれぞれ正極②の O-K edge, Mn-L edge, Co-L edge, Ni-L edge についての EELS スペクトルの深さ方向プロファイルである。ここでは EELS で正極活物質のバルク (Comp.1, 緑色) と界面 (Comp.2, 赤色) を両方観察した。その結果いずれの元素も化学状態はバルクと界面で異なっていた。また①正極は表面とバルクで Ni スペクトルのピークシフトがあるが②正極はそれが無く、スペクトルピークは重なる。また①正極は結晶構造の崩れが、②正極よりも広がっている。昨年の検討にて放電処理の前後における正極状態の違いとしては、表面を覆う NiO が除去されたことが分かっている。これを結果 1 に当てはめると、NiO が存在しないため②では EELS で Ni のスペクトル変化が無かったものと思われる。一方①正極は NiO が再形成されていると解釈できる。また結晶構造も崩れが激しい。すなわち放電処理後のサイクルで正極結晶構造へのダメージがあった可能性が高く、これが劣化の傾き増大の要因と考えられる。よって NiO は、除去することで出力特性が改善することから高抵抗ではあったものの、除去前までのサイクルにおいて、正極界面の結晶崩壊をある程度抑制する効果があったものと思われる。放電処理による NiO 除去によって正極は保護壁を失い、その後サイクルによって結晶構造の崩れが進み、再度 NiO が表面に形成されて結晶構造崩壊が止まるものとみられる。よって NiO が再形成されるまで進んだ結晶構造崩壊の分だけ、劣化の傾き増大につながったことが示唆される。

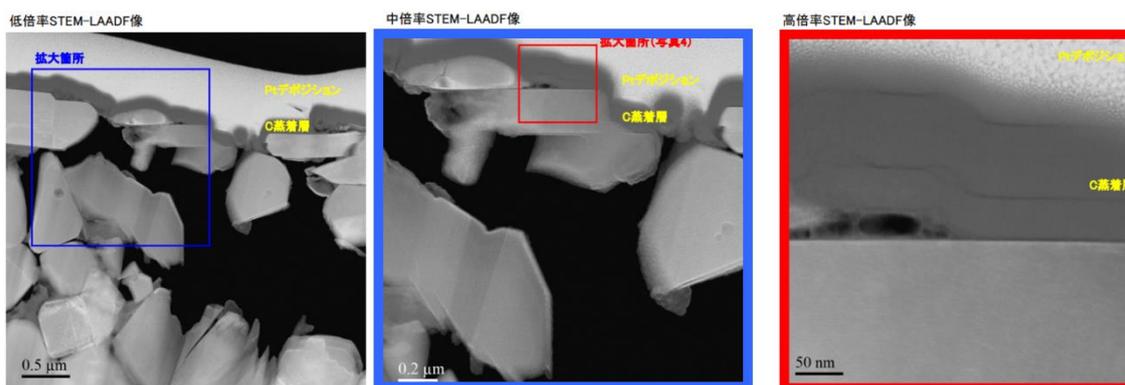
#### 第四節 まとめ

本研究では、2020 年度に実施した放電処理法による容量回復法の後続のサイクル試験において劣化の傾きが増大する問題について、正極表面に着目し、分析検討を実施した。TEM-EELS による微細構造解析を実施することで Ni が表面とバルクでスペクトルシフトがあることが確認された。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ることで、結晶構造の活性な表面が露出し、後続サイクルで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ったものと考えられる。以上から、昨年度解明できた放電維持後の劣化試験において、Mn 溶出による電解液分解促進以外の劣化要因を見出すことができた。

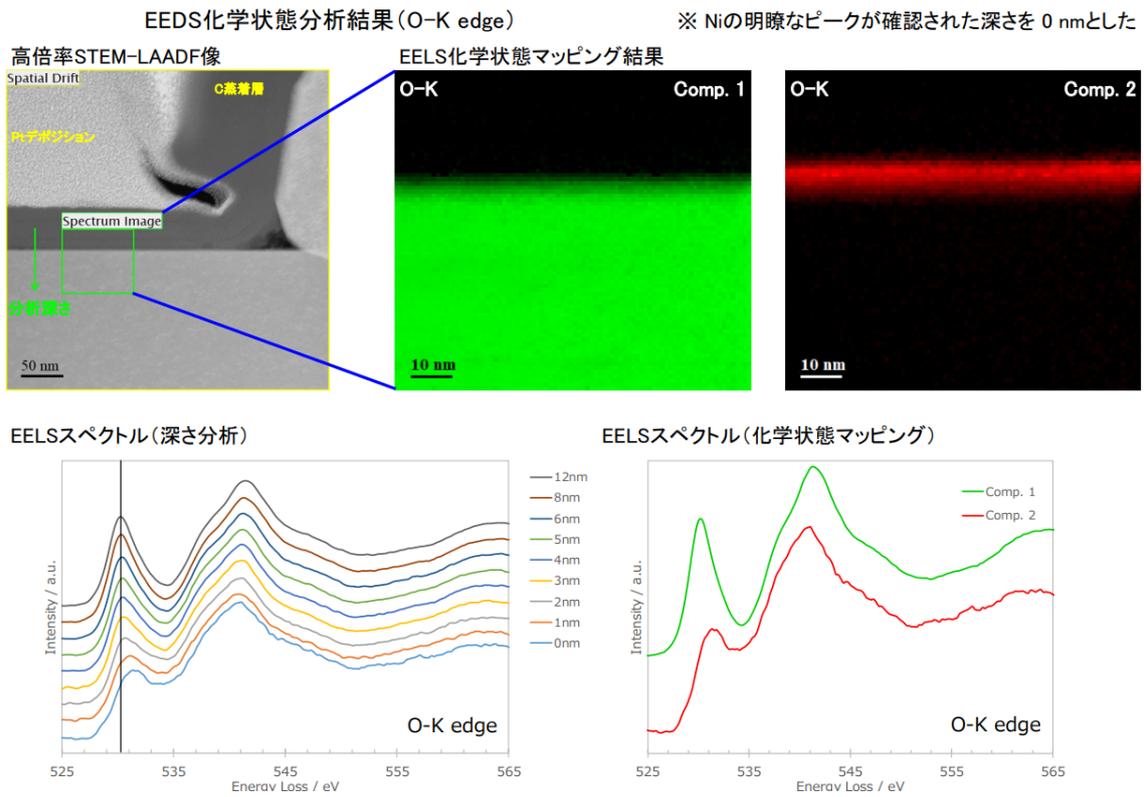
(a)



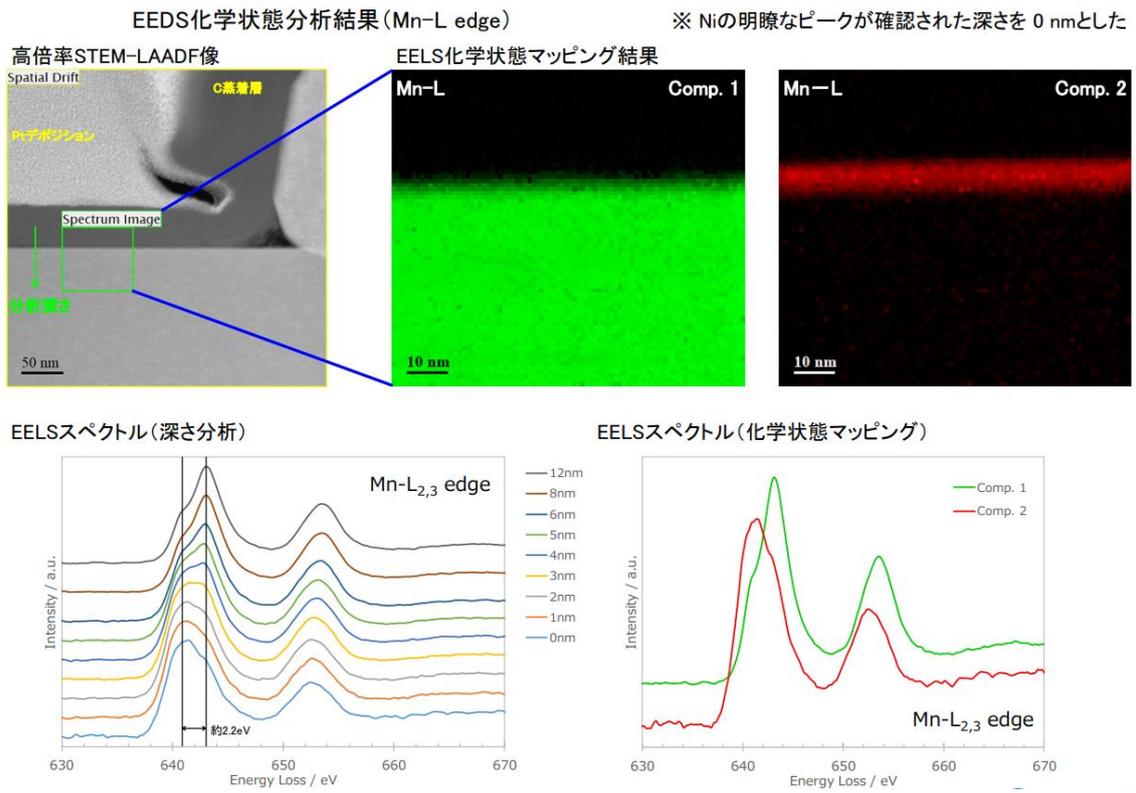
(b)



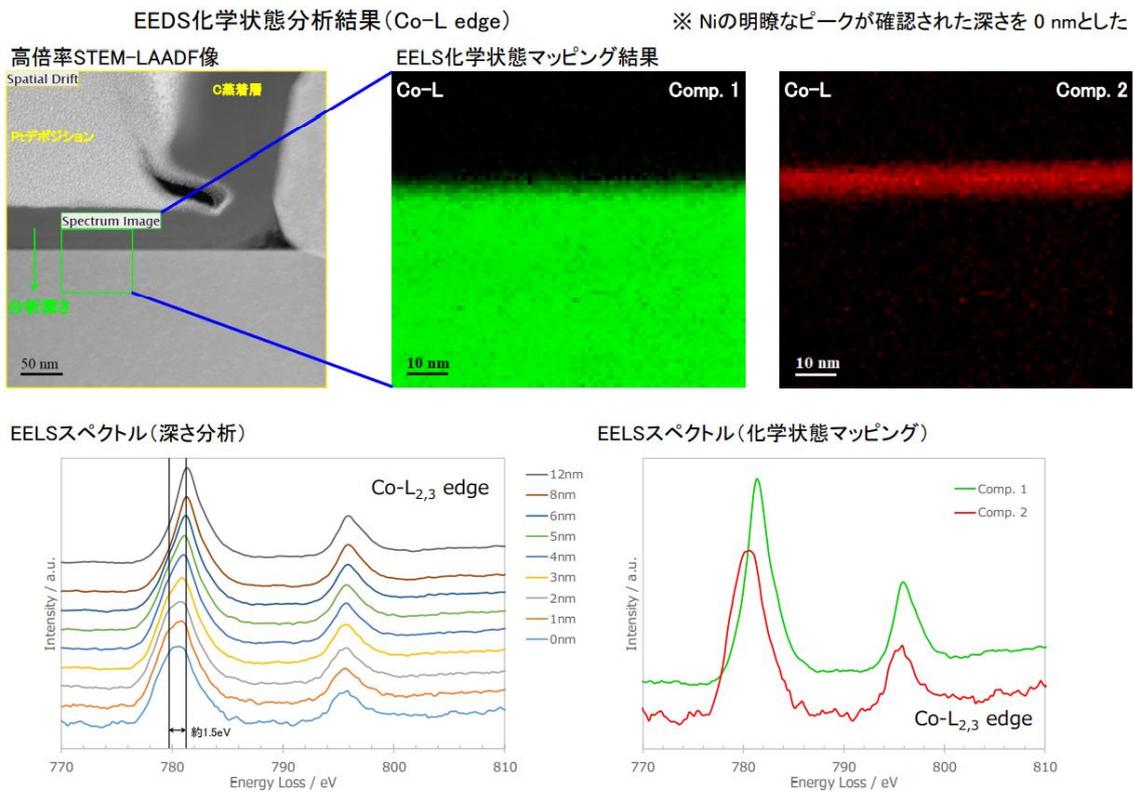
**Fig. 11** Cross sectional STEM-LAADF images for (a) NMC111 cathode①, (b) NMC111 cathode②



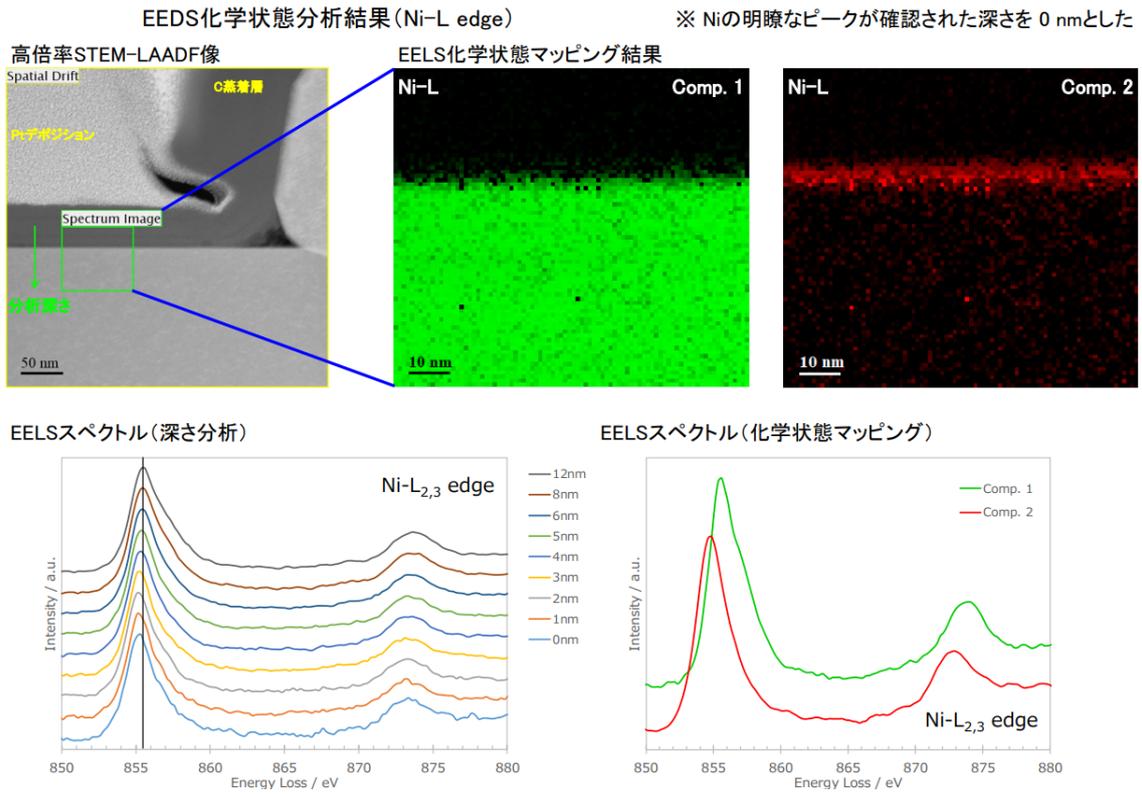
**Fig. 12** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (O-K edge) for NMC111 cathode①.



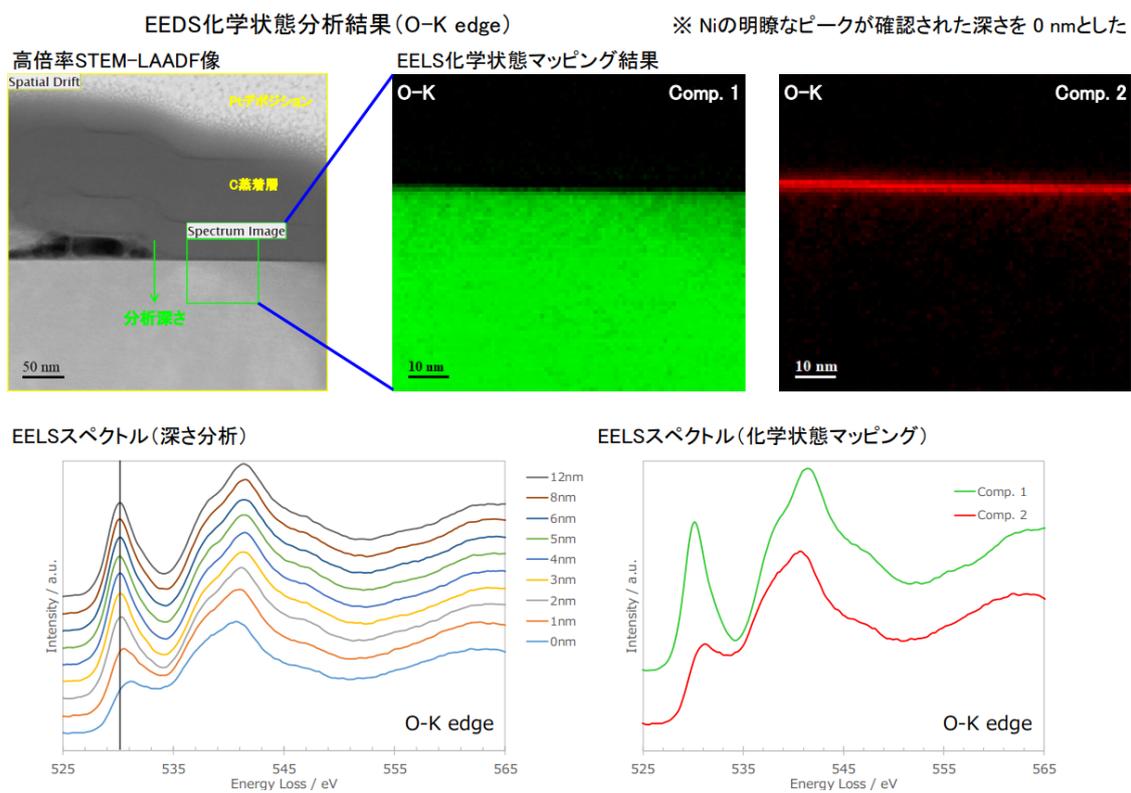
**Fig. 13** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Mn-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode①.



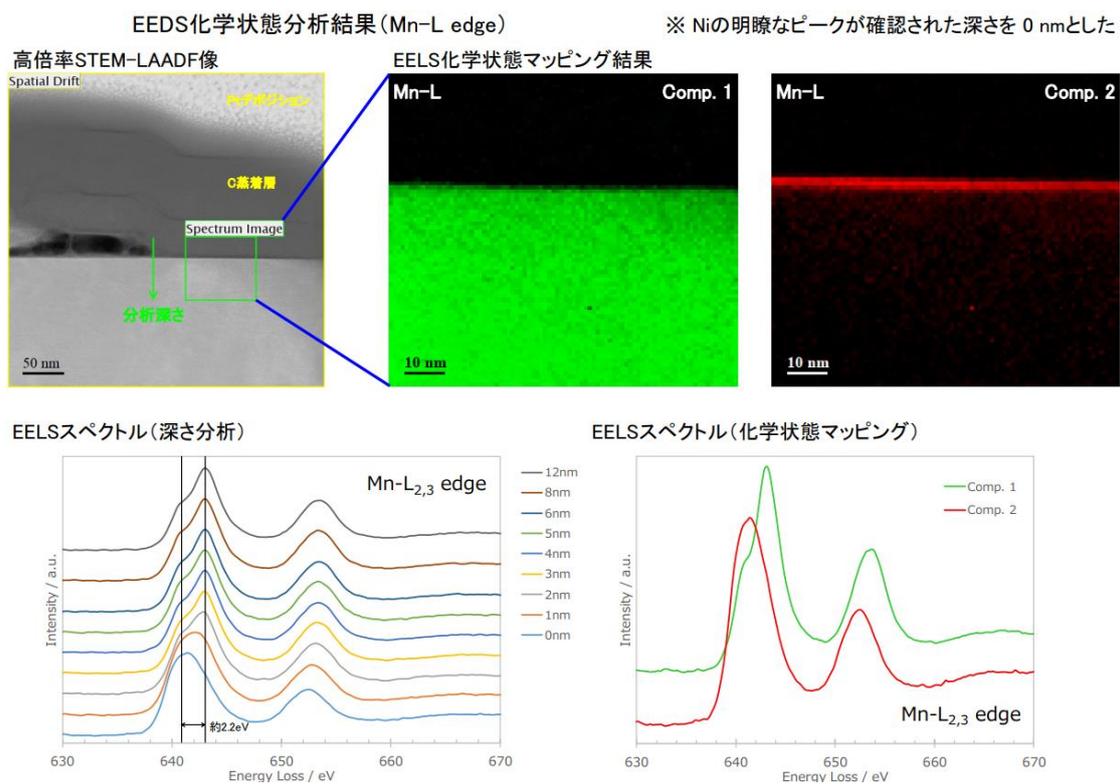
**Fig. 14** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Co-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode①.



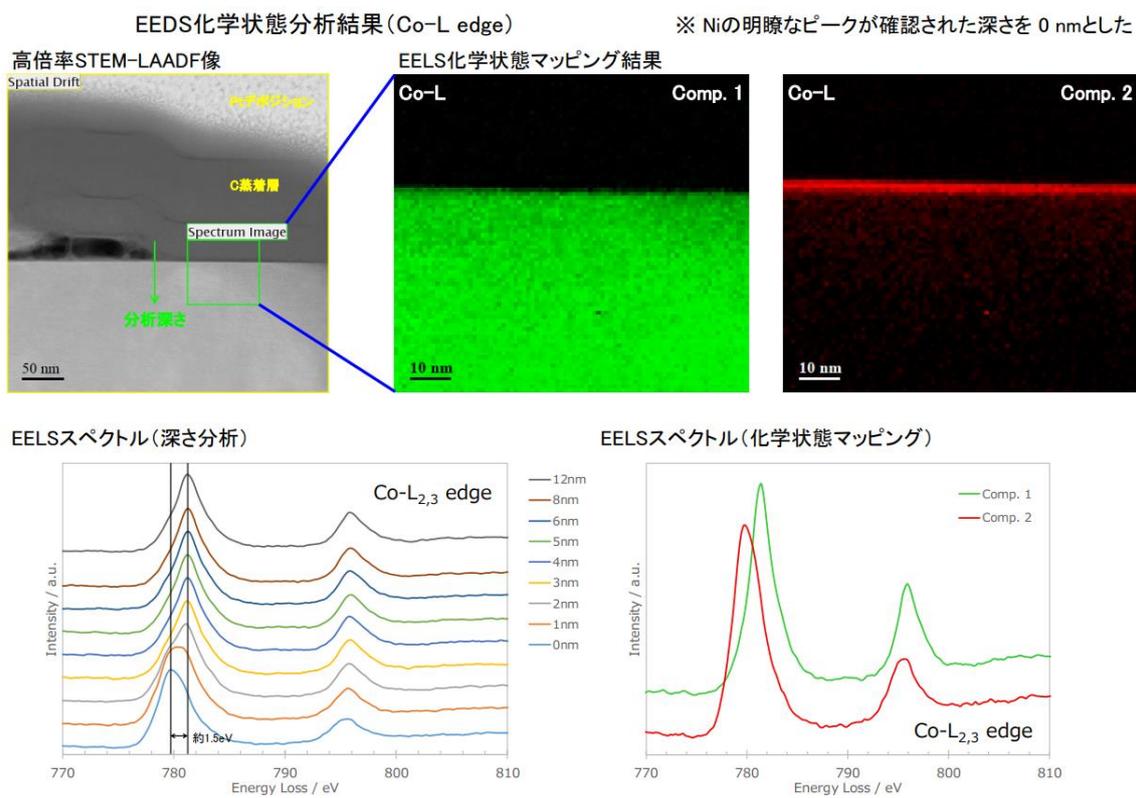
**Fig. 15** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Ni-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode①.



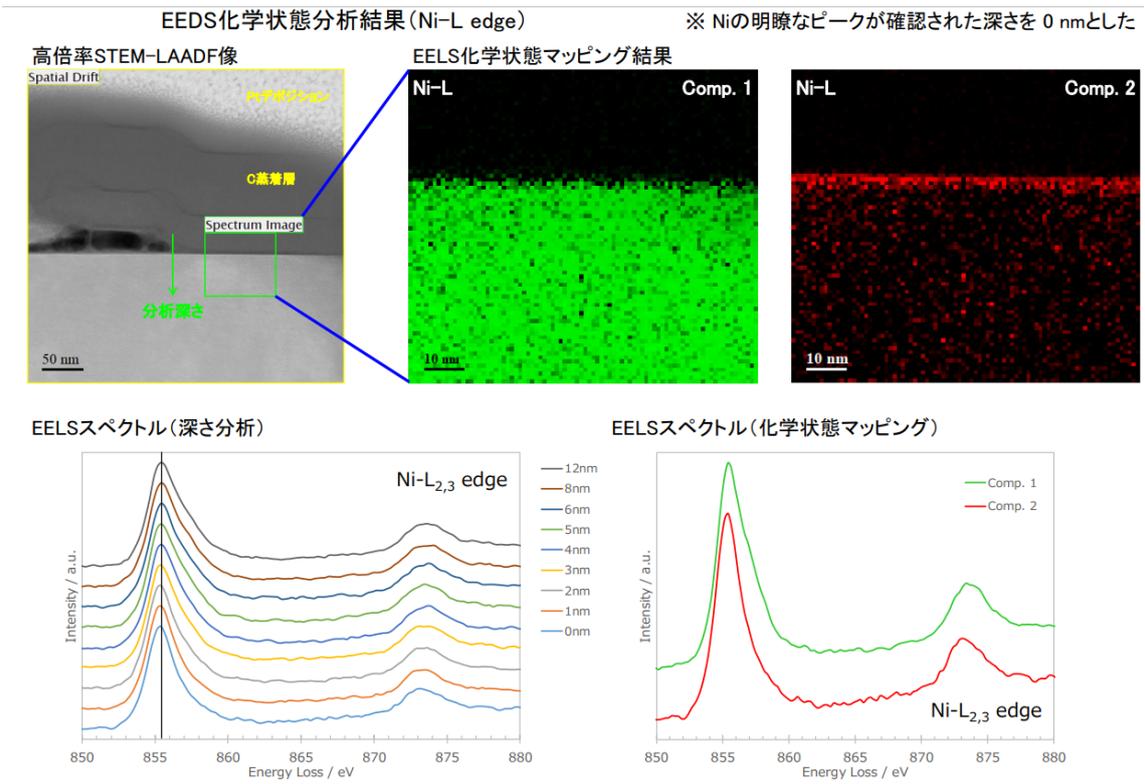
**Fig. 16** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (O-K edge) for NMC111 cathode②.



**Fig. 17** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Mn-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode②.



**Fig. 18** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Co-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode②.



**Fig. 19** Cross sectional TEM images and depth profiles of STEM-EELS (Ni-L<sub>2,3</sub> edge) for NMC111 cathode②.

## 第五章 今後の方針

本検討の結果より正極へ選択的に Li ドープが可能なケミカルドープ種が確認できたことから、今後実用セルレベルでの効果の検証や、添加量などの検証を実施する必要がある。また正極内部への  $\text{Li}^+$  の過剰ドープは、固相内の  $\text{Li}^+$  拡散速度低下を招くことが報告されている。そこによって容量回復後電池の出力特性に悪影響が確認されている。そこで、本検討ではセルの出力特性に影響を与えない  $\text{Li}^+$  ドープ量を探索し、最終的にドープ量の許容範囲を見出すことが今後の方針となる。

## 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) M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries", *J. Sources*, **146** (2005) 90
- 3) Li Li, Jing Ge, Feng Wu, Renjie Chen, Shi Chen, Borong Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", *J. Hazard. Mater.*, **176** (2010) 288
- 4) J. Ordoñez, E.J.Gago, A.Girard, "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60** (2016) 195
- 5) T.Abe, Y.Mizutani, T.Tabuti, K.Ikeda, M.Asano, T.Harada, M.Inaba, Z.Ogumi, "Intercalation of lithium into natural graphite flakes and heat-treated polyimide films in ether-type solvents by chemical method" *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **68**, (1997), 216-220
- 6) Kyusung Park, Jiuling Yu, Jaelyn Coyle, Qiang Dai, Sarah Frisco, Meng Zhou, Anthony Burrell "Direct Cathode Recycling of End-Of-Life Li-Ion Batteries Enabled by Redox Mediation", *ACS Sustainable Chem. Eng*, **9** (2021) 8214
- 7) 小久見善八, "リチウムイオン電池", オーム社, (2008)
- 8) Shi Chen, Tao He, Yun Lu, Yuefeng Su, Jun Tian, Ning Li, Gang Chen, Liying Bao, Feng Wu, "Renovation of LiCoO<sub>2</sub> with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from spent Li-ion batteries" *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **8**, (2016), 262-227.
- 9) Tairan Yang, Yiqi Lu, Liurui Li, Dayang Ge, Heng Yang, Weinan Leng, Hui Zhou, Xu Han, Nolan Schmidt, Michael Ellis, Zheng Li, "An Effective Relithiation Process for Recycling Lithium-Ion Battery Cathode Materials", *Advanced Energy Materials*, **4** (2019) 15

- 10) Yang Shi, Gen Chen, Fang Liu, Xiujun Yue, Zheng Chen," Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes", *ACS Energy Lett*, **3**, (2018), 1683-1692
- 11) Yang Shi, Minghao Zhang, Ying Shirley Meng, Zheng Chen," Ambient-Pressure Relithiation of Degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes", *Advanced Energy Materials*, **9**, (2019), 49.
- 12) Tao Wang, Huimin Luo, Yaocai Bai, Jianlin Li, Ilias Belharouak, Sheng Dai," Direct Recycling of Spent NCM Cathodes through Ionothermal Lithiation", *Advanced Energy Materials*, **10**, (2020)