

LIB の非破壊リユースを目的とした性能回復手法の探索と解析

Search and analysis for the method of cycle performance recovery aiming for nondestructive reuse of LIB

○別府伸哉¹, 副田和位², 塚田佳子³, 中村雅紀³, 山岸弘奈⁴, 石川正司¹
Shinya Beppu¹, Kazunari Soeda², Yoshiko Tsukada³, Masanori Nakamura³,
Hirona Yamagishi⁴, Masashi Ishikawa¹

関西大学大学院化学生命工学部化学・物質工学科¹, 関西大学先端技術推進機構²,
日産自動車株式会社³, 立命館大学 SR センター⁴

Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,
Kansai University¹, Organization for Research and Development of Innovative Science and Technology, Kansai
University (KU-ORDIST)², Nissan Motor Co., Ltd. Research Division Advanced Materials and Processing
Laboratory³, The SR Center, Ritsumeikan University⁴

E-mail: masaishi@kansai-u.ac.jp

本研究では、電解液入れ替え、放電状態維持により、劣化したセルの容量を回復させることに成功した。この回復要因は NMC 正極表面の状態変化にあると考え、XAFS 測定による解析を試みた。その結果、劣化したセルに回復手法を適応することで充放電前後の NMC 正極表面における Ni 価数変化が大きくなることが分かった。

In this study, we succeeded in recovering the capacity of a deteriorated cell by replacing an electrolyte and maintaining the discharge state. We speculated that this recovery factor was the state change of NMC positive electrode surface used in the cell. We tried to analyze it by XAFS measurement. As a result, we found that the change in Ni valence on the surface of the NMC positive electrode between charging and discharging became large by applying the present recovery method to the deteriorated cell.

Keywords: NMC positive electrode, degradation, Ni L-XANES

1.背景と研究目的

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、それに伴い大型電池の生産が増加している。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、特に電気自動車に搭載されている大型の電池は非常に高価であることが知られている。しかし、電気自動車などに利用される電池は定格容量の 80% に達した時点で使用できなくなってしまう。そのため現在、この問題の解決策として、電極から Co などのレアメタルを取り出し、再利用する研究がなされているが、コストがかかるというデメリットが存在する。そこで、我々は電池を解体せず、その劣化した性能を回復させ、再利用する事でこれらの問題を解決することが出来ると考えた。本研究では、電解液入れ替え、放電状態維持により、劣化セルの容量を回復させることに成功した。我々はこの回復要因は NMC 正極表面の状態変化にあると考え、XAFS 測定による解析を試みた。

2. 実験方法

本実験では、正極に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111)、負極に graphite を利用した二極式ラミネートセルを必要数使用した。まず、このセルに対し、60 °C、10 mA にて定電流充放電を行った。この時の放電容量を 1 C と定義した。その後、定格容量の 80% となるまで 60 °C 環境にてレート 1 C にて充放電を行い、放電状態で内部の NMC 正極を取り出した。この正極を以後、「劣化後(放電)」と

記載する。また別に用意した充放電後のセルに対し、1Cでの定電流充電をセル電圧が4.2Vとなるまで行った後、NMC正極を取り出した。この正極を以後、「劣化後(充電)」と記載する。劣化セルに対し、回復手法としてセル内部の電解液の入れ替えを行い、60℃環境にてセル電圧を2.5Vに設定し、48時間維持した後、内部のNMC正極を取り出した。この正極を以後、「放電維持後(放電)」と記載する。また別に用意した回復手法適用後のセルに対し、1Cでの定電流充電をセル電圧が4.2Vとなるまで行った後、NMC正極を取り出した。この正極を以後、「放電維持後(充電)」と記載する。充放電に伴う正極表面の遷移金属の価数変化を測定するため、立命館大学SRセンターBL-11にてNiのL吸収端XANES測定による解析を行った。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

3. 結果および考察

Fig. 1に正極表面Ni L端のXAFS測定の結果を示す。図に示されるふたつのピークは低エネルギー側のピークが低価数成分、高エネルギー側のピークが高価数成分に帰属される。また、赤色、緑色のスペクトルは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差スペクトルを示している。この双方の差スペクトルから、充放電に伴うNiの価数変化について比較する事を検討した。Fig. 2に劣化後、放電維持後の差スペクトルを示した。赤のスペクトルが劣化後、緑のスペクトルが放電維持後の差スペクトルを示している。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、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られる。

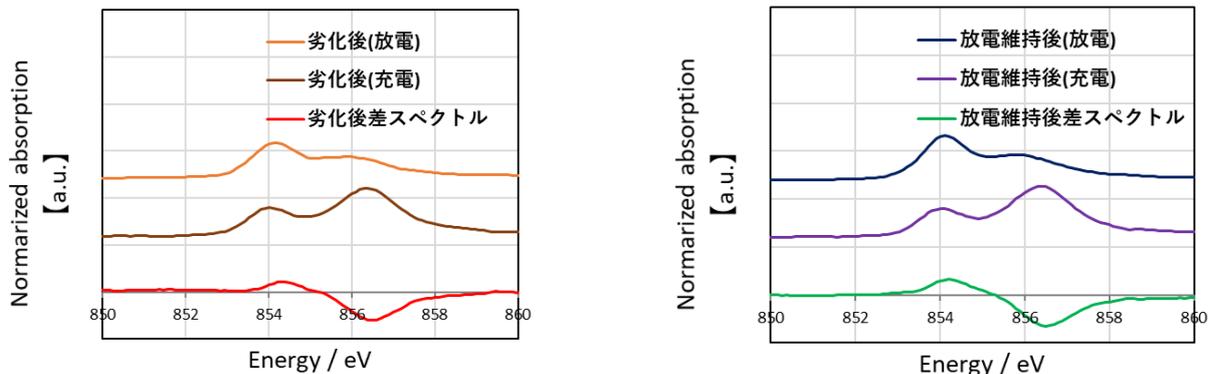


Fig. 1 Observed Ni L - edge XANES spectra.

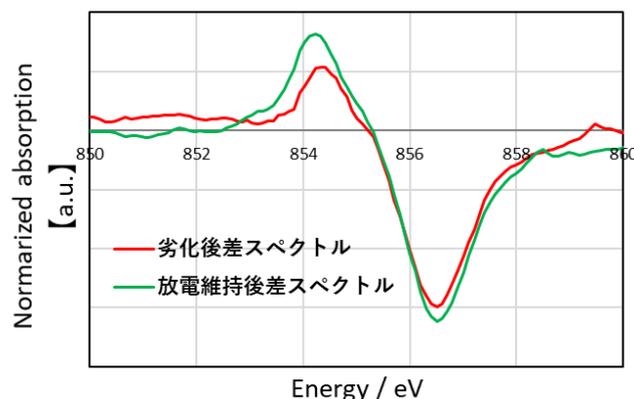


Fig. 2 Difference of Ni L - edge XANES spectra.

参考文献

(1) Li Li, Jing Ge, Feng Wu, Renjie Chen, Shi Chen, and Borong Wu, *J. Hazard. Mater.*, **176** (2010) 288.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

日産自動車株式会社の自動車リサイクル料金余剰金を利用したリサイクル高度化支援事業の一環として2020年6月に成果を公開予定