

リチウムイオン電池用正極材料(LiNiO_2)の熱安定性における元素置換効果の第1原理スクリーニング

(住友金属鉱山株式会社¹・北陸先端科学技術大学院大学²) ○吉本 有輝¹、東間 崇洋¹、本郷 研太²、中野 晃佑²、前園 涼²

First-principles screening of elemental substitution effects on thermal stability of cathode materials (LiNiO_2) for lithium-ion batteries (¹Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., ²Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Yuki Yoshimoto¹, Takahiro Toma¹, Kenta Hongo², Kosuke Nakano², Ryo Maezono²

The thermal decomposition of charged cathode materials starts from a layered rock-salt-type structure to a spinel type structure and finally decomposes to a rock-salt-type structure.^[1] Some elemental substitutions are known to hinder the decomposition, but there is no comprehensive study in a wide range of elements. In addition, the mechanism has yet to be elucidated. This study investigates the effect of elemental substitution on thermal stability of LiNiO_2 using exhaustive screening based on first-principles calculations. A total of 60 substitution elements M were chosen from a series of Mg-Bi elements except for groups 1, 16, 17, and 18. We modeled the thermal decomposition reaction starting from a layered compound, $\text{Li}_{0.167}\text{Ni}_{0.917}\text{M}_{0.083}\text{O}_2$, to spinel- and rock-salt-type structures. As shown in Figure 1, we found the initial reaction inhibitors (elements) being different from the final reaction ones. This implies that both inhibitors are to be considered for the composition design of cathode materials. **Keywords :** Lithium Ion Battery, Cathode Materials, Thermal Stability, First Principle Calculation

充電状態の正極材料の熱分解は、層状岩塩型構造からスピネル型構造、最終的には岩塩型構造に至る^[1]。この熱分解反応抑制の一施策として、元素置換は従来から検討されてきたが、置換元素種の検証は限定的であった。本研究は、第1原理スクリーニング計算を用いて、 LiNiO_2 を対象に熱安定性への元素置換効果を網羅的に検証した。置換元素 M は1、16、17、18族を除いたMg-Biの計60種を対象とした。元素置換効果は熱分解の反応エンタルピーを使って議論した。熱分解反応は、層状化合物 $\text{Li}_{0.167}\text{Ni}_{0.917}\text{M}_{0.083}\text{O}_2$ を始状態とし、スピネル型構造や岩塩型構造を終状態として反応モデルを構築した。その結果、スピネル型構造への初期反応を抑止する元素と岩塩型構造への最終反応を抑止する元素は異なった(図1)。上記のモデル毎での元素置換効果の比較により、初期反応と最終反応、双方を勘案した組成設計の重要性が示唆された。

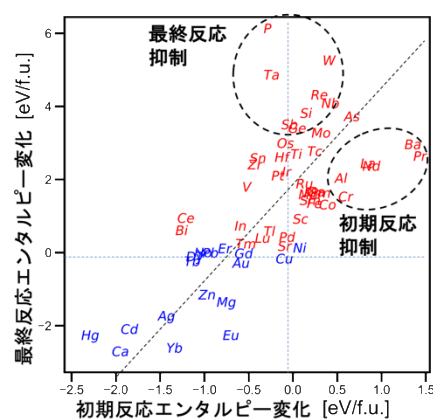


図1: 異なる反応モデルでのエンタルピー変化の相関プロット。

[1] S. M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S. J. Cho, K. B. Kim, K. Y. Chung, X. Q. Yang, and K. W. Nam, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 22594-22601 (2014).