

第一原理計算を用いた高容量リチウムイオン二次
電池正極材の材料設計

北陸先端科学技術大学院大学

東間 崇洋

博士論文

第一原理計算を用いた高容量リチウムイオン二次
電池正極材の材料設計

東間 崇洋

主指導教員 本郷 研太

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [情報科学]

令和3年9月

Abstract

To realize a decarbonized society, research and development of pure electric vehicles (EV) is being promoted internationally. However, the popularization of EV has been sluggish due to issues of energy density and cost in the lithium-ion batteries (LIBs). One of the solutions to achieving high energy density and low cost in LIBs is the use of Ni-rich cathode active materials, e.g. LiNiO_2 . While, while Ni-rich cathode materials have excellent charge/discharge specific capacity, they have problems that cannot be overlooked in terms of battery characteristics such as rate characteristics, cycle characteristics, and weather resistance. Therefore, a practical application of Ni-rich cathode materials to LIBs requires us to improve their battery characteristics of “high specific capacity/low cost” and “rate characteristics/cycle characteristics/weather resistance” simultaneously.

In this study, we aim to establish an “integrated research approach” that combines an experimentally driven approach with a computationally driven approach as a way to accelerate the research and development of new Ni-rich cathode materials. Among the various issues in the development of Ni-rich cathode materials, this research will focus on the following two issues:

(1) Elucidation of the mechanism of degradation in the atmosphere: It is assumed that the degradation phenomenon is caused by a proton exchange/diffusion between Li^+ and H^+ . However, it is difficult to observe the phenomenon experimentally, and computational science is expected to clarify the phenomenon. From the viewpoint of predictive reliability, the first-principles transition state calculation is one of the most promising approaches within the state-of-the-art simulation techniques for the quantitative description of diffusion phenomena. In this study, we will perform large-scale parallel calculations based on the first-principles transition state calculations to quantitatively evaluate the proton exchange mechanism in LiNiO_2 and elucidate the degradation mechanism in the air.

(2) Establishment of clear guidelines on material design based on atomic substitution: It has been reported that various battery properties can be improved by replacing Ni atoms in LiNiO_2 with other metal atoms. Since the number of combinations of substituent species, substitution amounts, and substitution positions is enormous, it is impossible to find the best combination in an exhaustive way by experiment alone. In this study, we use high-throughput first-principles calculations to identify the stable structures of substituted compounds realized with various substitution species and amounts, electronic properties are computed for the most stable cases by first-principles. Correlation analysis of the obtained structural/electronic properties with various battery properties will be conducted to establish guidelines on how to improve the battery properties by atomic substitution.

The results for the above two issues can be summarized as follows:

(1) In LiNiO_2 exposed to the air, we experimentally observed “a small amount of shrinkage of the c -axis lattice parameter” and “a decrease in the rate characteristics due to an increase in the activation energy of Li diffusion”. These findings can be attributed to the proton exchange between Li^+ and H^+ , which was suggested by our quantitative chemical analysis of H in the solid by the Karl Fischer titration. Our first-principles results for the lattice parameter and the activation energy of Li diffusion of the Li^+/H^+ exchange structure were consistent with the experiments. We found that the activation energy of Li^+ diffusion increases owing to the contraction of the Li-O interlayers through which the Li^+ ions diffuse. This contraction is caused by the hydrogen bonding between the H and O atoms.

(2) To computationally design the Ni-rich materials achieving both high specific capacity and good rate and cycle characteristics, the performances of $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ were verified and discussed. We have, for the first time, proposed a method for predicting the equilibrium redox potential from the density of states, which is important when considering the charge-discharge specific capacity. Note that the former is a quantity that cannot be directly evaluated by computation, while the latter is early computed. The barrier energy of Li^+ diffusion obtained from Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) calculation, and it was found to change, depending on the kinds of metal atoms locating near the Li^+ diffusion path. In particular, it was found that the diffusion path near the Co atom(s) has excellent rate characteristics due to its low barrier energy.

In future research, we will expand our search space to a wider chemical space including various combinations of substitution elements. Novel Ni-rich cathode active materials with the excellent overall performance are expected to be explored in such a wider chemical space.

Keywords: Lithium-ion battery, Cathode material, First-principles simulations, Transition state theory, Electrochemical properties

概要

脱炭素化社会の実現に向け、内燃機関を持たない純電気自動車の研究開発は、国際的にも推進され、市場も成長し続けている。しかしながら、航続可能距離とコストに課題があり、普及は伸び悩んでいる。これらの課題は、電動自動車の蓄電技術であるリチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Battery; LIB) に起因する。前者は LIB のエネルギー密度に直結しており、後者は LIB 正極活物質が高価な希少金属を原料とするためである。LIB の高エネルギー密度化、低コスト化を解決する手段の一つとして、 LiNiO_2 に代表される Ni-rich 正極活物質の採用が挙げられる。Ni-rich 正極活物質は充放電比容量に優れる反面、レート特性 (電流の瞬時取り出し性能)、サイクル特性 (充放電に伴う容量劣化) などの電池特性、大気中における耐候性において看過できない問題があるため実用化は見送られてきた。典型的な LIB 用正極活物質は一般式 LiMeO_2 (Me: 金属元素) で表されるが、上述の問題から Me 中の Ni の割合を高々 80at% 程度までに抑えた材料が現在の主流となっており、エネルギー密度やコストの改善が頭打ちになりつつある。高比容量・低コスト化を達成するためには、Ni 比率 90at% 超の Ni-rich 正極活物質の実用化が必要である。従って、Ni-rich 正極活物質に基づく LIB の実用化に向けては、「高比容量/低コスト」と「レート特性/サイクル特性/耐候性」という排反特性を両立させる必要がある。実験主導の研究開発では、試料の合成実験、構造同定実験を行った上で、長時間の特性試験と現象理解を目的とした各種物性実験を繰り返す必要がある。従って、実験駆動型の研究開発では、予算と時間の両面で膨大な開発コストを要し、国際的な研究開発競争を勝ち抜けない。

本研究は、新規 Ni-rich 正極材料の研究開発を加速する方策として、実験駆動型アプローチに計算駆動型アプローチを組合せた「統合型研究アプローチ」の確立を目指す。本研究は、Ni-rich 正極材料開発における種々の課題の中で次の 2 課題を設定する：

(1) 大気中での劣化機序の解明：劣化現象とは Li^+ と H^+ のプロトン交換/拡散現象だと推測されているが、その実験的観測は困難であり、計算科学による現象解明が期待されている。予見信頼性の観点から、拡散現象の定量的計算手法として、第一原理遷移状態計算が有望なアプローチである。その理論的枠組自体は、古くから提案されているが、莫大な計算コストを要するため、その適用は限定的であった。しかしながら、近年の大型並列計算機の発達により、計算コストを要する LiMeO_2 化合物系への適用が可能となった。本研究は、第一原理遷移状態計算に基づく大規模並列計算を実施し、 LiNiO_2 におけるプロトン交換機構を定量評価し、大気中での劣化機序を解明する。

(2) 金属元素置換に基づく材料設計指針の確立： LiNiO_2 化合物中の Ni 原子を他の金属元素で置換することで、種々の電池特性が改善されることが報告されている。しかしながら、置換元素種、置換量、置換位置の組合せは膨大であり、それらの網羅的探索から最適な組合せを実験だけで見出すことは不可能である。本研究では、ハイスループット第一原理計算により、種々の置換種、置換量で実現される置換化合物の安定構造 (置換位置) を同定し、それらの電子物性を算定する。元素置換では配置候補が多数存在するため、配置生成の自動化など情報科学的手法を駆使することで、ハイスループット計算を実現する。

得られた構造・物性と種々の電池特性の相関分析を行い、元素置換による電子特性の改善指針、すなわち、材料設計指針を確立する。

上記2課題に対する結果は、以下のように要約される：

(1) 正極活物質の大気中での劣化機序については、粒子表面に LiOH や Li_2CO_3 などの不純物が生成すること、それにより粒子表面での電気化学反応が阻害されるという報告例はあったが、活物質バルク自体の変質は明らかでなかった。 LiNiO_2 の大気曝露実験を行い不純物を除去した材料の物性、電気化学特性を評価したところ、僅かな量の c 軸格子定数の収縮と、固体内の Li 拡散の活性化エネルギー増加によるレート特性の低下が確認された。この原因について、本研究で提唱したカールフィッシャー滴定による固体内 H の微小定量分析により、 Li^+ と H^+ のプロトン交換による $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NiO}_2$ の生成に起因することが示唆された。第一原理計算による Li^+/H^+ 交換による結晶構造変化と Li^+ 拡散の活性化エネルギー変化予見は実験結果を再現する結果を示し、実験と理論が合致する結果となった。 Li^+/H^+ 交換により固体内に侵入した H はその層状積層方向に存在する O 原子との間に水素結合が働き、その結果 Li^+ 拡散経路である $\text{Li}-\text{O}$ 層間が収縮することが Li^+ 拡散の活性化エネルギー増加の原因であると考えられる。

(2) 比容量とレート特性、サイクル特性を両立させた Ni -rich 材料設計については、 LiNiO_2 の Ni の一部を Co 、 Al 、 Mn で置換した $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($1-x-y-z=0.92$) の性能検証と考察を行った。充放電比容量を考察する上で重要な酸化還元電位挙動について、多くの先行研究で提唱される構造相転移と二相共存状態による電位変化の考察に加え、本研究では単相の平衡論的な酸化還元電位を状態密度から予測する手法を LIB 正極活物質の研究分野で初めて提唱した。 dQ/dV^{-1} 曲線に現れるピークと状態密度に現れるピークを比較した結果、元素置換の無い LiNiO_2 では、 $R\bar{3}m$ 単相の酸化還元平衡電位とは異なるピークが多く現れ、充放電中に構造相転移が多く生じていることが示唆された。一方、 Ni の一部を Co 、 Al 、 Mn で置換した系においては、 LiNiO_2 で見られた $R\bar{3}m$ の H1 相から $C2/m$ の M 相への構造相転移ピークが大きく抑制されることが分かった。置換元素によるレート特性変化について、CI-NEB 計算により Li 拡散の障壁エネルギーを求めたところ、 Li 拡散経路に近接する Me 元素種によって障壁エネルギーが変化することが分かり、とくに Co に近接する拡散経路は障壁エネルギーが小さいため優れたレート特性を発現することを明らかにした。繰り返し充放電サイクルによる材料劣化挙動の評価においては、サイクル後の容量維持率と活物質粒子の割れに定性的な相関関係が確認された。充放電中のオペランド XRD 測定により、元素置換により充放電中の格子体積変化が抑制されることが明らかとなり、特に Al 、 Mn 置換系では体積変化が小さくなることが分かった。 Al 、 Mn 置換系は粒子割れが少ないことから、充放電中の格子体積変化の抑制がサイクル特性向上の指針となると考えられる。

今後の研究では、 Li^+/H^+ 交換が発生しにくい材料組成の探索や、 Ni 、 Co 、 Al 、 Mn を組み合わせ各元素のポジティブな効果が組み合わさる四成分系材料の検証を進めることで、総合性能に優れる Ni -rich 正極活物質が得られると期待される。

目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	Liイオン電池の歴史と用途	1
1.1.2	Liイオン電池に要求される特性	3
1.1.3	Liイオン電池の動作原理	5
1.1.4	層状岩塩構造正極活物質	7
1.2	本研究の目的	10
1.2.1	高容量 Ni-rich 系正極材料の課題	10
1.2.2	課題解決のための方策	10
1.2.3	本論文の目的	11
1.3	本論文の構成	11
第2章	背景理論の概略	12
2.1	電子状態計算理論	12
2.1.1	多体シュレディンガー方程式	12
2.1.2	密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式	13
2.1.3	ブロッホの定理と基底関数	15
2.1.4	交換相関ポテンシャル	17
2.1.5	擬ポテンシャル法	18
2.2	遷移状態理論と化学反応速度	18
2.2.1	固体内拡散と遷移状態理論	18
2.2.2	遷移状態の探索	20
2.2.3	Nudged Elastic Band 法	21
第3章	研究の方法	24
3.1	正極活物質の合成	24
3.2	材料構造・特性評価	25
3.3	電気化学評価	25
3.3.1	電気化学測定セル	25
3.3.2	初期充放電容量評価	26
3.3.3	交流インピーダンス測定	28
3.3.4	レート測定による放電反応速度評価	29

3.3.5	サイクル試験による耐久性評価	30
3.4	計算科学的アプローチ	31
3.4.1	第一原理計算	31
3.4.2	第一原理遷移状態計算	31
3.4.3	構造モデリング	32
第4章	結果	33
4.1	LiNiO ₂ の大気暴露による劣化	33
4.1.1	粉体特性	33
4.1.2	電気化学特性	37
4.2	Ni-rich 正極材料における Co, Al, Mn 置換効果	43
4.2.1	粉体特性	43
4.2.2	充放電容量特性	47
4.2.3	レート特性	48
4.2.4	サイクル特性	51
第5章	考察	54
5.1	Ni-rich 材料の大気曝露劣化機序の考察	54
5.1.1	大気曝露による材料変質反応	54
5.1.2	Li ⁺ /H ⁺ 交換による電池特性低下機序	57
5.2	Ni-rich 材料の置換元素種 (Co, Al, Mn) と結晶構造への影響	59
5.3	充放電曲線の固体物性、熱力学的解釈	60
5.4	元素置換によるレート特性変化	63
5.5	サイクル特性と置換元素の関係	65
第6章	結論	69

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 Li イオン電池の歴史と用途

電池とは化学物質のエネルギーを電気エネルギーに変換し取り出す装置である。電気エネルギーへの変換を1度だけ出来るものを一次電池、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵し、再利用可能なものを二次電池と呼ぶ。1800年にVoltaによって発明された電池が科学史に残る最初の電池である。この頃は電気エネルギーを貯蔵する装置としてではなく、19世紀中頃にダイナモ発電機が発明されるまでは唯一の電源装置として活用されていた。その後、1859年に鉛蓄電池が発明され、電気エネルギーを貯蔵可能な二次電池として現在も自動車用のバッテリーとして活用されている。その後、半導体技術の躍進により電子機器の性能向上、小型化、軽量化が進むと、ポータブル電子機器に対応した二次電池が求められるようになった [1]。小型・軽量であり、なおかつ高い消費電力に耐えうる電池の要請を受け、金属リチウム一次電池が1970年代より実用化された。リチウムが採用されたのは、平衡電極電位が -3.03V (vs. 標準水素電極 (Normal Hydrogen Electrode; NHE)) であり、最も卑な電位を有することと、モル質量が最も小さい金属であることから、高い重量当たりエネルギー密度が得られるためである。その後、リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Battery; LIB) は、Li を格納する正極、負極活物質の探索が研究の中心となり、1980年に水島らの LiCoO_2 を Li 挿入脱離可能な物質であるとの報告 [2] をきっかけに、 LiCoO_2 のような層状岩塩構造物質を正極に、グラファイトを負極に適用する基本構成が完成された。その後、LIB はソニーが1991年に初めて市場に出して以来、モバイル機器や車載用途の利用などで、現代社会において欠かせない存在となっている。2019年には研究開発の先駆者である吉野、Whittingham、Goodenoughらがノーベル化学賞を受賞 (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>) し、世間的な注目度の高い研究分野である。

小型かつ高エネルギー密度という利点から主としてポータブル機器用途として普及していた LIB であるが、近年の脱炭素社会へ向けた取り組みを受け、その用途は更に多様的になり、市場規模も拡大している [3]。特にハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle; HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle; PHEV)、内燃機関を持たない純バッテリー電気自動車 (Battery Electric Vehicle; BEV) 向けの車載 (xEV) 用途の生産が拡大している。図 1.1 に xEV 用途 LIB サプライヤ各社の年別 LIB

容量の推移を示す。LIB セルは設計思想によって 1 セルあたりの電池容量が異なるため、LIB 需要の指標として電池容量での比較が慣例的に行われていることに留意する。2018 年から現在に至るまで、飛躍的に LIB の容量が増加している。xEV 用 LIB 市場の急速な成長の背景には、脱炭素社会という理念の他に自動車産業への強力な環境規制要請がある。アメリカ・カリフォルニア州の ZEV (Zero Emission Vehicle)、中国の NEV (New Energy Vehicle) 規制では、主要自動車メーカーに対して一定数以上の xEV や燃料電池自動車などの無排気車両の販売が義務付けられ、内燃機関を自動車の削減が進められている。また、企業別平均燃費基準 (Corporate Average Fuel Economy; CAFE) 規制では、各自動車メーカーに対して販売車両の加重平均燃費が一定以上になるように要請しており、日本においても 2020 年度基準、2030 年度目標が制定されており、世界各国の自動車メーカーは転換期を迎えている。

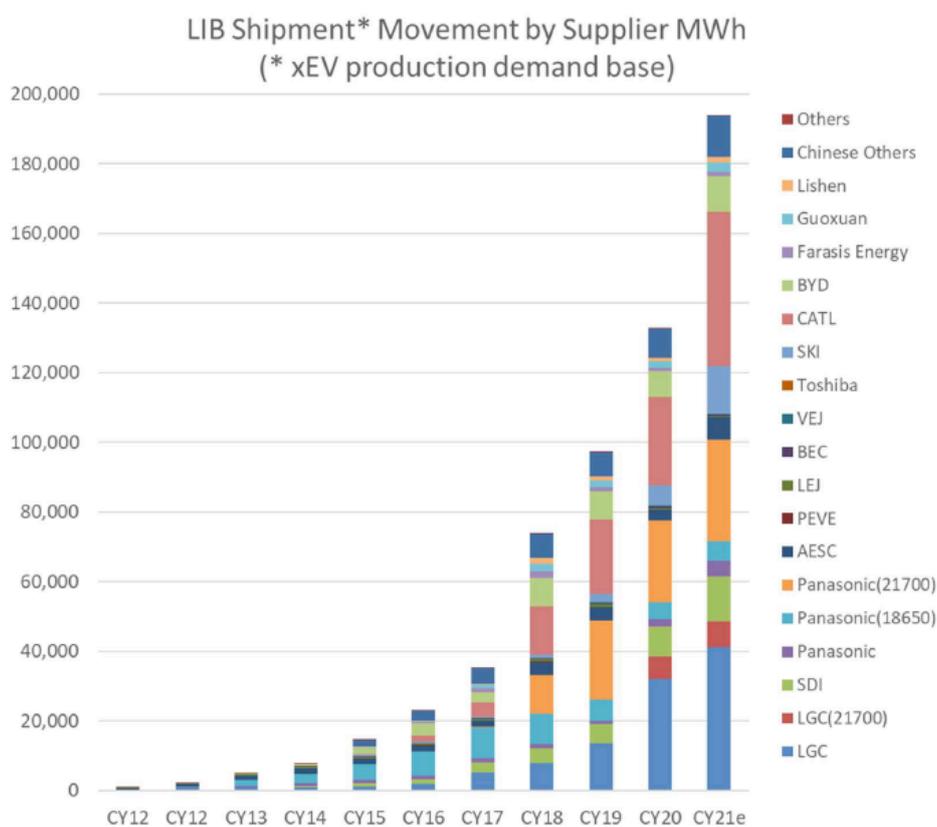


図 1.1: xEV 用 LIB の主要サプライヤと電池容量推移。縦軸は電池の容量 MWh であり、2018 年移行飛躍的に増加している。文献 [3] より転載。

1.1.2 Li イオン電池に要求される特性

本節では、LIB に要求される特性を述べる。本研究の対象物質である正極活物質の固体物性は LIB セルに要求される特性に強く影響するため、正極活物質の材料設計が LIB 性能を左右するといっても過言では無い。

1. エネルギー密度

エネルギー密度、正確には単位重量、単位体積あたりのエネルギー密度は LIB の最も基本的かつ重要な特性である。特に電池を設置するスペースやその重量に制約がある場合、エネルギー密度は高いほど望ましい。車載用途では決められた車体寸法内において、居住性を損なわないような範囲内で自動車を駆動可能な体積エネルギー密度の LIB を積載する必要がある。また、LIB が重くなると自動車の動力性能が低下するため、重量エネルギー密度も高いことが望ましい。スマートフォンなどのポータブル機器においても、当然機器内で電池を搭載可能な空間や重量には制約があるため LIB が選ばれることが多い。一方、産業用、家庭用の定置蓄電池のように動かす必要の無い二次電池では、空間や重量の制約は比較的緩やかになるので、LIB より安価であったり、安全性がより高い電池を採択する場合も多い。

2. 出力密度 (レート特性)

xEV 用途や電動工具といった用途では、LIB には短時間で大電流を電池から放電させる出力特性が重要になる。xEV 用途では加速時や登坂時などに大きなトルクが必要になる。取り出せる電流値とその時の電圧の積である出力 (W) を、重量、あるいは体積で除した指標を出力密度と呼ぶ。エネルギー密度と出力密度のバランスは、一般にトレードオフの関係になっており、セル設計の思想によってどちらを優先するかは異なる (例えばコードレス掃除機のように頻繁に充電する機会がある用途では、エネルギー密度よりも出力密度を重視した設計になることが多い)。近年の LIB 市場の拡大に伴いエネルギー密度、出力密度両方に優れた用途 (航続距離が長く、かつ加速性能に優れたハイエンド EV など) のニーズが高まっており、LIB の構成部材にはその相反する特性を両立する特性が期待されている。

3. 寿命 (サイクル寿命、保存寿命)

化学反応を利用する LIB は、充放電を繰り返す毎に少しずつ利用可能な電気エネルギーが低下していく。充放電サイクル寿命が長い電池は、それだけ生涯発電量が大きくなり、結果として電池コストの低下につながる。また、LIB は充電状態で保管しておく劣化が進むものが多く、特に高温で保管すると劣化速度が早まる。とは言うものの、ポータブルデバイスなどでは一般に満充電で保管するケースが多いので、充電状態で長時間保存する保存寿命も重要である。

4. 安全性

LIB は高エネルギー密度である反面、内部短絡などにより意図せず大電流が流れた

場合、急激な熱暴走が起こる。大きいセルサイズの LIB の場合、総発熱量も比例して増加するため有機電解液の分解、発火が起こり、火災などの原因となる。特に充電状態の LIB は化学的に不安定であるため、設計段階で想定しない高温環境に晒されたり、強い衝撃が加えられ短絡をすると、熱暴走しかねない。

5. コスト

特に xEV 向け用途では、電池性能だけでなくコストもその商業的成功や普及に大きく影響する。LIB コストは決して十分に安価であるとは言えず、現在においても政府の補助金によってそのコスト高を補うケースが多い。図 1.2(b) に LIB セルパックコスト推移を示す。LIB セルパックのコストは 2010 年の \$1,000/kWh に比べ、2016 年では約 \$280/kWh まで低下し [4]、2020-21 年現在は \$100-250/kWh であるとされている [5]。航続可能距離 400km の EV を想定すると、1 台あたりの LIB セルパックコストはおよそ \$4,000-10,000 と見積もられる。更なるコストダウンのための考える方策が図 1.2(c) に挙げられが、このうち使用材料の原料費低減が特に期待されている。

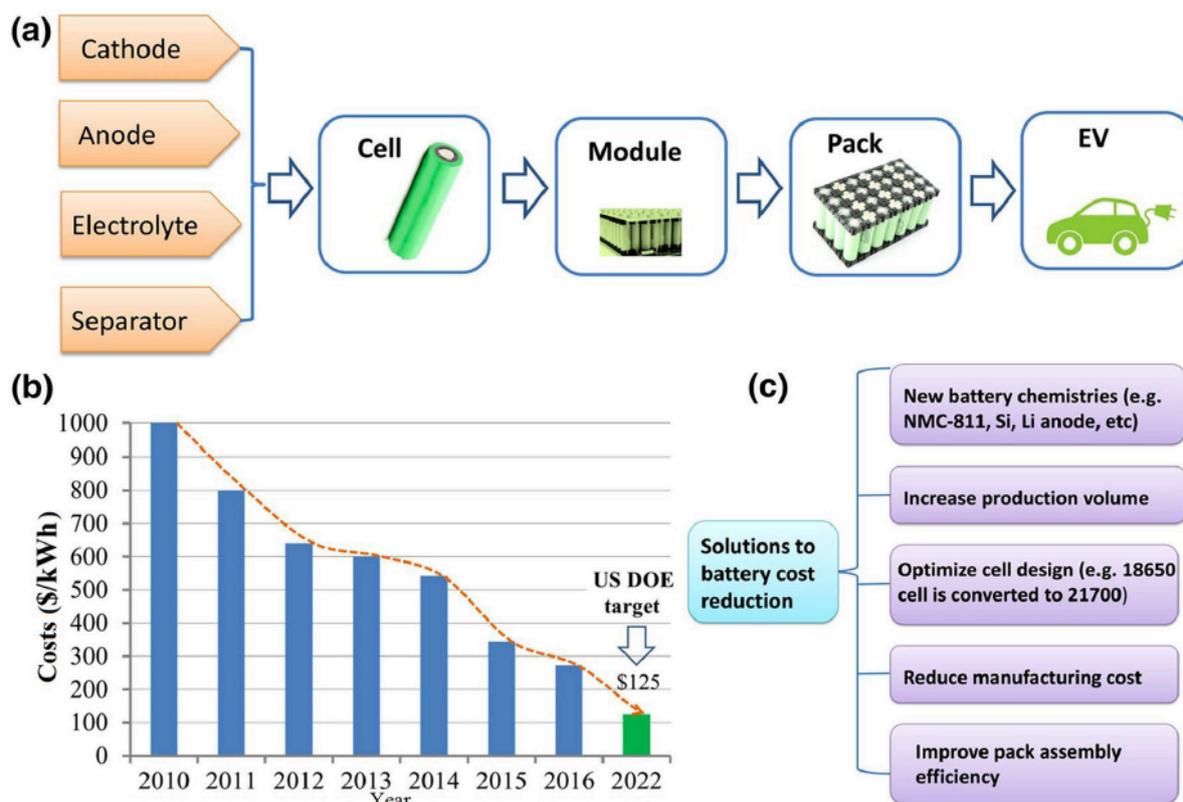


図 1.2: (a)LIB セルの製造プロセス、(b)LIB コスト推移、(c) 主なコスト低減方法を示す。文献 [4] より転載。

LIBのコスト構成について図 1.3 に一例を示す。資本コスト、製造に使用するエネルギーコスト、直接労務費、投資設備などの減価償却、原材料コストに分類して見ると、約75%が原材料費であることが分かる。さらに原材料費の内訳を見ると、およそ半分が正極のコストとなっている。これは正極材料に使われるコバルトやニッケル、リチウムのメタル価格に起因している。いずれにせよ、LIBセルコストの約37%程度は正極材料が占めており、コストダウンの切り口として真っ先に取り組むべき対象であることが窺える。

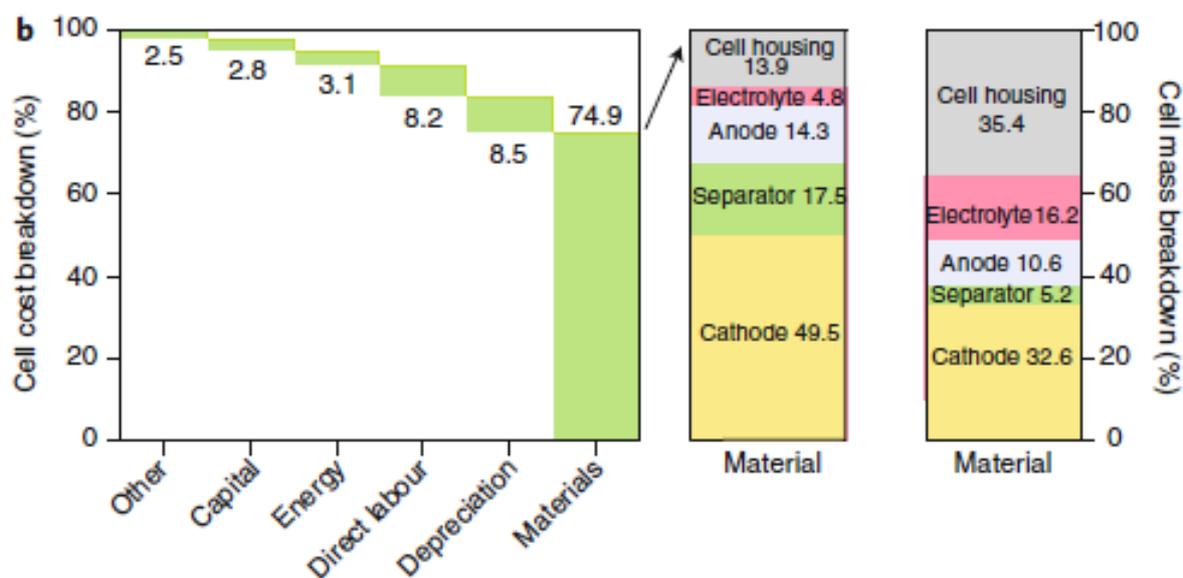


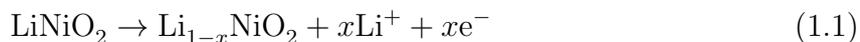
図 1.3: LIBセルのコスト内訳。文献 [6] より転載。

1.1.3 Li イオン電池の動作原理

LIBの基本構成は、正負極の活物質(電極反応を担う物質)、電極間のリチウム伝導媒体である電解質(一般に有機電解液)が用いられる。正極活物質には LiMeO_2 ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)などのリチウム複合酸化物、負極活物質にはグラファイトを採用した構成が一般的である。

図 1.4 に LIB の動作モデルを示す。正極活物質、負極活物質の層間に格納された Li イオンが充電時には正極から負極へ、放電時には負極から正極へ移動する機構となっている。電池の出力特性は放電過程、すなわち電解液から正極活物質への Li イオンの移動反応抵抗に紐づく物理現象である。負極活物質であるグラファイトはシート状のグラフェンが van der Waals 力によりスタックした構造であり、電子供与性の強いリチウムを層間に格納することができる。この機構を、層間に取り込まれるリチウムをゲスト、受け入れる層状構造をホストとしてホスト-ゲスト反応と呼ぶ。対する正極は、 NiO_2 スラブ層間にリチ

ウムが挿入脱離する層状化合物である。正負極それぞれの電気化学反応の半反応式は次式のようになる。



したがって、充電反応の電極反応式は式 (1.1)、式 (1.2) より以下のようになる。

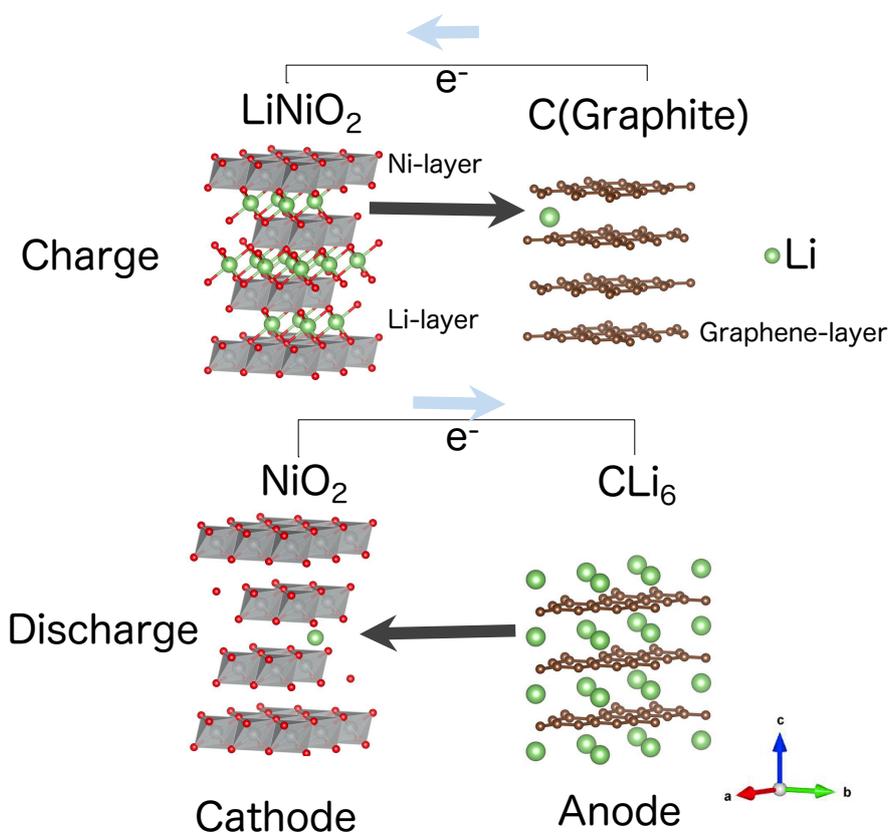


図 1.4: Li イオン二次電池の充放電における正極/負極活物質の動作原理。

負極活物質であるグラファイトにリチウムが挿入された Li_xC_6 は金属リチウムに対して約 +0.1V 貴な電位を示す。一方正極活物質は充電により Li が脱離すると Ni の形式価数が 4 価のイオンが生じ、金属リチウムに対して約 4V 程度の値を示す。正負極に 4V 程度の起電力が生じるため、両極間に負荷 (外部機器による仕事) を加えれば、放電反応が起こり外部へ仕事をし、電気エネルギーを取り出すことができる。これが LIB の基本原理である。

1.1.4 層状岩塩構造正極活物質

現在、実用電池に採用される LIB 正極活物質は、層状構造のホスト-ゲスト系である LiMeO_2 であり、その構造から層状岩塩型構造と呼ばれ、その空間群は $R\bar{3}m$ の菱面体晶系である。その始まりは水島ら [2] の発見した LiCoO_2 であり、現在では Co を他の金属元素で置換した構造も開発されている。図 1.5 に示すように、リチウムイオンは CoO_6 八面体の層間の二次元平面に存在し、充放電の際はこの平面内を Li が拡散して電極/電解液界面に移動し、電極反応を担う。ワイコフ位置表記で、リチウム、ニッケル、酸素はそれぞれ、3a、3b、6c と表記される。Li の挿入脱離の際、 a 軸方向 (二次元平面方向) の格子定数変化は小さいが、 c 軸格子定数は Li 濃度に呼応して変化するため、充放電に伴い結晶格子は膨張収縮する。 LiCoO_2 中の Li を全て挿入脱離すると、 274 mAh g^{-1} の充放電比容量 (理論容量) が得られるが、全ての Li を脱離させるためには金属 Li に対して 4.8V 程度の起電力が必要になる。この電圧だと電解液の酸化分解が生じ、また LiCoO_2 から Co の溶出が起こる [7] ので、実用上は電圧を 2.5 – 4.2V 程度に制限する。この場合、実際に利用可能な比容量は約 150 mAh g^{-1} 前後に留まる。理論上の容量の 6 割程度しか実際には電気化学反応に活用することが出来ないため、比容量をさらに向上させるには、電解液の制約となる 2.5~4.2V の範囲で、多くの充放電反応をする活物質が望まれる。

LiCoO_2 は合成が容易なことから、現在でもポータブル機器を中心に使用されている。しかしながら、コバルトはその希少性による価格高騰や、採掘可能量が多いコンゴ民主共和国 (DRC) での児童労働などが問題視されており、資源リスクの高さからその使用量の削減、あるいは代替元素への切り替えが叫ばれている。最近では、2019 年には Apple 社などの Co を含む LIB を採用している企業が米国人権団体より提訴される事態に陥った。果たして本当に DRC のコバルトを原料に使っているか、事実関係は定かではないが、企業にとってはコバルトを使うという事実自体がリスクと化してきているのである。

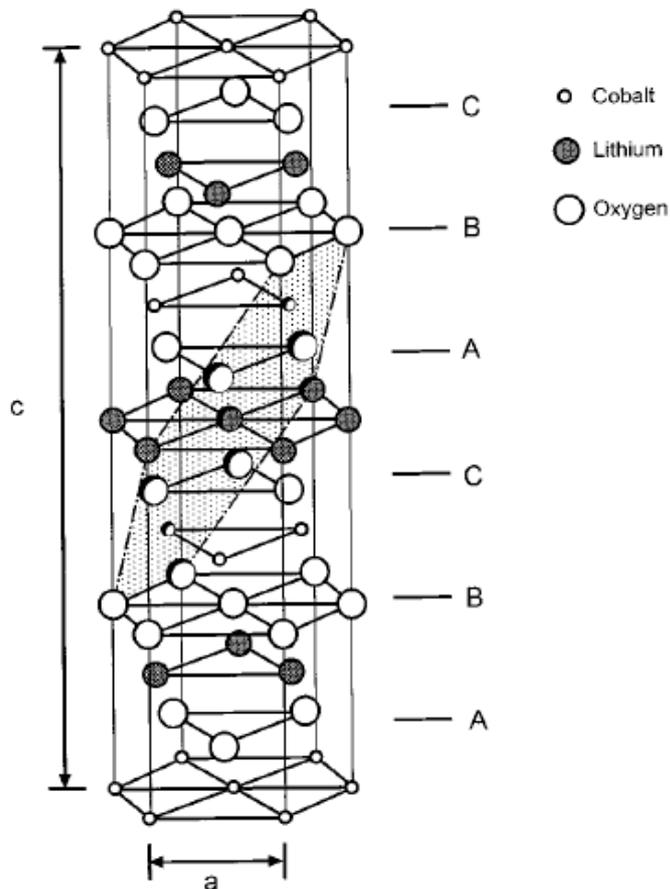


図 1.5: LiCoO_2 の結晶構造。Li、Co、O の層が積層した構造となる。文献 [8] より転載。

LiCoO_2 を超える比容量、かつコバルトに比べ安価で資源リスクの少ない元素として期待されたのがニッケルを用いた LiNiO_2 である [9, 10, 11]。 LiNiO_2 は LiCoO_2 と同じ空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造である。コバルトに比べニッケルの平衡電位が若干低いため、2.5~4.2V という上限に制約のある電位窓では LiCoO_2 より多くの充放電容量が得られる。比容量、資源面で有利な LiNiO_2 であるが、数多くの課題があり、現在に至るまで実用化は見送られてきている。まず、その合成難度が挙げられる。 LiNiO_2 の電気化学的に活性なニッケルは 3 価で存在するが、高温での合成時に 2 価に還元されやすく、リチウムサイトである 3a サイトに Ni^{2+} が侵入したミキシング構造となりやすい。こうしたミキシング構造は Li の拡散性やサイクル特性の低下を招く。還元を防ぐためには合成時の酸化性雰囲気を高度に制御することが求められるが、安定した合成方法は確立しておらず、先行研究での充電比容量報告値も $200\sim 260\text{mAh g}^{-1}$ と研究者、実験方法によって大きくバラついた値を取っている [10, 12]。また、Li を電気化学的に脱離させた場合でも上述のミキシング現象が起こることが報告されている。加えて、 LiNiO_2 は大気中の水分と容易に反応し劣化す

るという耐候性の課題もある。LiNiO₂ は LiCoO₂ に比べ Li の活性が高いため、大気中の水分と容易に吸着・反応し、LiOH、Li₂CO₃、LiHCO₃ などの不純物の生成を伴う結晶構造変化が起こり、充放電時の Li イオン反応を阻害すると報告されている [13, 14, 15, 16, 17] が、バルク構造の劣化機構などまだ詳細が未解明な部分が多い。

LiCoO₂、LiNiO₂ 以外にも正極活物質の研究は進められており、代表的な材料のエネルギー密度の比較を図 1.6 に示す。図の横軸は容量密度、縦軸は平均放電電位 (対金属リチウム) を表しており、エネルギー密度は容量密度と放電電位の積となるので、図中の破線のように右肩下がりの曲線となる。LiCoO₂ は約 600 Wh kg⁻¹ のエネルギー密度であるのに対して、LiNiO₂ は約 800 Wh kg⁻¹ となっている。ただし、前述の通り LiNiO₂ は課題が多く実用化は困難であるので、元素の組み合わせのチューニングなどにより、可能な限り容量密度とその他電池特性のバランスが取れた材料開発が必要とされている。

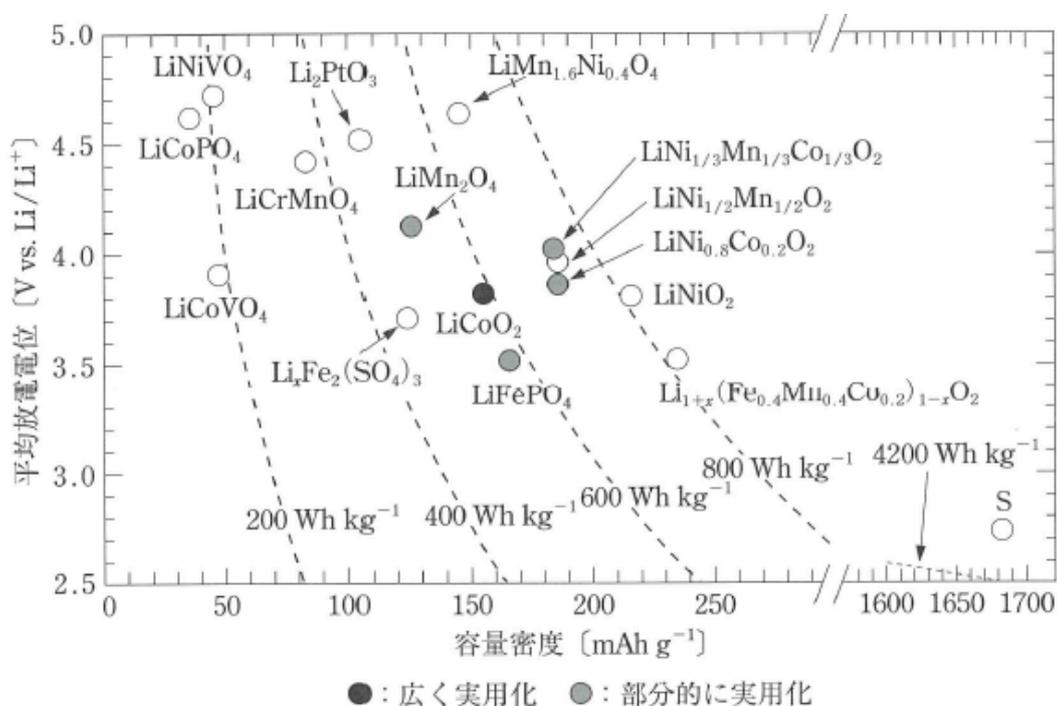


図 1.6: LIB 正極活物質のエネルギー密度比較図。図中の破線はエネルギー密度 (容量密度と放電電位の積) を示しており、図中右側の破線上にある活物質ほどエネルギー密度が大きいことを意味する。文献 [7] より転載。

1.2 本研究の目的

1.2.1 高容量 Ni-rich 系正極材料の課題

環境規制や、電気エネルギーへの移行といった背景から、特に xEV 用途での LIB の更なる普及、高性能化が求められている。LIB 用正極活物質としては、高エネルギー密度化、低コスト化の観点から Ni/Me \geq 90at% となるような Ni-rich 正極活物質が期待されている。しかしながら、LIB 研究の初期に調査された LiNiO₂ は、高い比容量を有することが分かっていたものの以下の主な課題により実用化が見送られてきた背景がある。

1. 低いレート特性 (充放電速度の低下)。xEV 用途では動力特性や、充電時間に影響する。
2. 繰り返し充放電による容量維持率 (サイクル特性) の低下が著しい。xEV 用途では電池寿命につながり、航続可能距離の低下の原因となる。
3. 大気中の H₂O と容易に反応し劣化する。工業的に大量生産するプロセスで、低露点管理 (目安として露点 -10°C 以下) の管理はコスト増につながる。

これら課題について、実験事実として性能低下は確認されているものの、なぜ特性低下現象が起きるのかは明らかではない。

1.2.2 課題解決のための方策

本研究で取り扱う課題を以下の 2 つに大きく分類し、解決のための方策をそれぞれ述べる。

(1) 大気中での劣化機序の解明: 上記未解明の課題を解決するためには、Ni-rich 活物質の電気化学特性、大気中における劣化反応について、正極活物質で起こる現象を実験により正確かつ詳細に捉えて考察し、機序を明らかにすることが重要である。具体的には、大気中での劣化反応については大気曝露条件の異なる LiNiO₂ を作製し、バルクの物性変化を評価する。これまでに、Li⁺ と H⁺ のプロトン交換と、それによる Li⁺ 拡散現象の変化が劣化現象の正体であると予測されているが、実際にそのようなバルク構造変化を捉えた報告はまだない。これはバルクの構造変化が極めて小さく、実験による定量的な仮説実証が困難であることが一因と考えられる。実験科学では機序解明は困難であるため、計算科学による検証を行う。拡散現象の定量的計算方法として、予見信頼性から第一原理遷移状態計算が有効であると考えられる。第一原理遷移状態計算は理論的枠組自体は古くから提案されていたが、莫大な計算コストを要するためその適用は限定的であった。解析対象である LiMeO₂ 系もまた莫大な計算コストを要するが、近年の大型並列計算機の発達により現実的な時間で計算可能となっている。

(2) 容量特性以外の電池特性を改善するための材料設計指針の確立 LiNiO_2 化合物中の Ni 原子を他の金属元素で置換することで、レート特性やサイクル特性といった種々の電池特性が改善されることが報告されている。しかしながら置換元素の設計に際し、置換元素種、置換量、置換位置の組合せは膨大であることから、それらの網羅的探索から最適な組合せを実験だけで見出すことは不可能である。本研究では、ハイスループット第一原理計算により、種々の置換種、置換料で実現される置換化合物の安定構造(置換位置)を同定しそれらの電子状態を算定する。元素置換はその配置候補が多数存在するため、配置生成の自動化など情報科学的手法を駆使することでハイスループット計算を実現する。得られた構造・物性と種々の電池特性の相関解析を行い、電池特性向上のためには、どのような第一原理計算算定値に着目すればよいかを明らかにすることで、実験を行わずとも第一原理計算によって電池特性を予測し、最適な置換元素の状態を予測することができる。

1.2.3 本論文の目的

本論文では、従来型の実験科学だけでは達成困難な上述の2つの課題について、近年可能になった大規模並列計算を援用した研究結果を報告する。1つ目の課題である「大気中での劣化機序の解明」においては、実験から導いた Li^+ と H^+ のプロトン交換と、それによる Li^+ 拡散現象の変化”という仮説に対して第一原理遷移状態計算による検証を行い、劣化機序を解明することを目的とする。2つ目の課題である「金属元素置換に基づく材料設計指針の確立」においては、ハイスループット第一原理計算結果と、計算条件に対応した材料の電池特性の相関解析を行い、着目すべき計算算定値を明らかにし、今後の Ni-rich 材料の設計方針を示すことを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。2章では、本研究で必要となる電子状態計算の背景理論について述べる。まず、電子状態計算理論の一般的な枠組みである密度汎関数法(DFT)について述べた後、レート特性の考察に重要な Li 拡散の活性化エネルギーを第一原理計算により求める手法について述べる。3章では、本研究で実際に行った実験、および計算方法について述べる。また、各実験評価手続きで得られる情報とその原理について記した。4章では、本研究で得られた結果を示す。5章では、4章で示した結果について考察を展開し、6章で本論文を総括する。

第2章 背景理論の概略

本研究では実験駆動型と計算駆動型を掛け合わせた統合型研究アプローチをとる。本章では計算科学、特に本研究で採用した第一原理計算手法である密度汎関数法、および化学反応速度を描写する遷移状態理論について概要を述べる。

2.1 電子状態計算理論

2.1.1 多体シュレディンガー方程式

物質は原子の集団と見なすことができ、さらに個々の原子は電子と原子核から構成される。すなわち、多体の電子と原子核と位置や運動の振る舞いが分かれば、物質の性質を予見出来ると言えよう。電子、原子核の振る舞いは量子力学の基礎方程式であるシュレディンガー方程式で記述される。実験値や経験的なパラメータを用いず、シュレディンガー方程式のみによって様々な材料物性を計算する手法を第一原理計算と呼ぶ。基底状態は時間非依存である定常状態のシュレディンガー方程式を満たす。

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

H は系のハミルトニアンであり、 E は基底状態のエネルギー、 Ψ は多体の波動関数、 \mathbf{r} 、 \mathbf{R} はそれぞれ電子、原子核の位置ベクトルである。系のハミルトニアンは運動エネルギー T 、ポテンシャルエネルギー U によって次式のように表される。

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T + U \quad (2.2)$$

さらに、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを電子 n 、原子核 N の成分で内訳を記述すると、

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= T_e + T_N + U_{ee} + U_{NN} + U_{eN} \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

ただし、 T_e は電子の運動エネルギー、 T_N は原子核の運動エネルギー、 U_{ee} は電子-電子のクーロンポテンシャル、 U_{NN} は原子核-原子核のクーロンポテンシャル、 U_{eN} は電子-原子

核のクーロンポテンシャルである。また、 m 、 M は電子と原子核の質量、 Z は原子核の電荷、 p 、 P はそれぞれ電子、原子核の運動量である。ところで、2.1 の形式は電子と原子核の位置を同時に考えているため、厳密には解くことが出来ない。そこで、原子核は電子に比べ十分に質量が大きく、また電子の運動エネルギーに対して原子核の運動エネルギー十分小さいことから原子核が静止していると見做し運動エネルギーを無視する近似を行う。これを断熱近似、あるいはボルン・オッペンハイマー近似と呼ぶ。ボルン・オッペンハイマー近似の下において、式 (2.3) の第 2 項はゼロ、第 4 項は定数となるため、

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + U_{NN} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.4)$$

と書き直せる。さらにハミルトニアン H を原子単位系で書き直せば、

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

となる。多体系のエネルギーを求めるために解くべき時間非依存の多体シュレディンガー方程式は、以下の偏微分方程式の形式となる。

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.6)$$

右辺に現れる多体波動関数は、系の電子の数 N がそれぞれ 3 次元の座標を有することから、 $3N$ の変数を持つ方程式となる。単純な系として CO_2 分子 1 つを例に挙げても、その電子数は 22 個であるため 66 次元の関数を解かなければならない。系が大きい場合や、重元素の計算では更に次元数が増加するため、この形式で方程式を解くのは困難である。こうした背景から、次に述べる密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) などの変分原理を利用した近似解法が発展した。

2.1.2 密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式

密度汎関数法の基本的な考え方は、 $3n$ 次元の多変数波動関数の代わりに、3 次元空間の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を変数として解析することである。変数を大幅に削減することにより、実務上大きな系においても現実的な時間で計算が可能になる。以下、密度汎関数理論の概要を記述する。密度関数理論は、Hohenberg-Kohn の示した数学的定理 [18] と、Kohn-Sham の示した方程式に基づいている [19]。Hohenberg-Kohn の示した定理は、縮退の無い基底電子状態に対する 2 つの定理からなる。

第一定理

基底状態のエネルギーが電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数 $E[n]$ によって一意に求まる。

第二定理

エネルギー汎関数 $E[n]$ を最低にする電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、シュレディンガー方程式の解に対応する真の電子密度である。

これは真の汎関数の形が分かっているのであれば、対応する基底エネルギーが最低になるように電子密度を変化させればよく、この操作が電子密度を求めるための処方となる。式(2.5)に表されるように、系のハミルトニアンは外場ポテンシャルと電子数の関数として記述出来る。また、ある電子密度が与えられると電子数と外場ポテンシャルは一意に求まる。この関係性から、基底状態のエネルギーは電子密度の汎関数として記述可能である。電子密度の汎関数は、外場ポテンシャルに依存する項と、含まない項とに分けて次式のように書き下せる。

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} \cdot v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

ここで、 F は外場ポテンシャルを含まない汎関数であり、電子の運動エネルギー $T[n]$ と電子間相互作用エネルギー $U[n]$ の項に分けると下式のようなになる。

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int d\mathbf{r} \cdot v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

こうして電子密度 $n(\mathbf{r})$ からエネルギーを直接求めることが出来ることをこれまでに述べたが、電子密度の汎関数の成分で知り得るのは外場ポテンシャルエネルギー(電子-原子核の相互作用エネルギー)のみであるため、電子密度から直接エネルギーを求めることは難しい。そこで Kohn と Sham は、電子密度を表す Kohn-Sham 軌道 $\psi_j(\mathbf{r})$ を導入し、汎関数を計算する手法を提案した(Kohn-Sham 法)。電子密度と Kohn-Sham 軌道は次式の関係にある。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

Kohn-Sham 軌道は 1 電子波動関数の形式をとっており、この意味するところは電子密度を 1 電子波動関数を紐付け、相互作用している多体電子の問題を相互作用のない有効ポテンシャル中の 1 電子問題へと変換することである。相互作用のない系において、汎関数 $F[n]$ を書き直すと、

$$F[n] = T[n] + U[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad (2.10)$$

ここで $E_{\text{XC}}[n]$ は交換相関汎関数であり、相互作用のある多体系の真の運動エネルギーと仮想の 1 体問題へ変換した系の運動エネルギーの差分など、1 体問題の形としたことによる量子力学的な効果の差をこの項に押し込んでいる。この形式は 1 体問題の形式を取っているが近似を取り入れておらず、ここまでで Kohn-Sham 法は Hohenberg-Kohn の定

理を厳密に満たしている。Kohn-Sham 法により系の基底状態の解を求めるには、次式の Kohn-Sham 方程式を解く

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \cdot \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

ただし、

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}[n] \quad (2.12)$$

$$V_{\text{XC}}[n] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

依然として交換相関ポテンシャル $V_{\text{XC}}[n]$ が未知のままであるが、様々な近似法が提案されており、2.1.4 節で詳細を述べる。

ところで、式 (2.11) の Kohn-Sham 方程式を解こうとする場合、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を決めなくてはならない。ところが、有効ポテンシャルを決定するためには式 (2.12) の通り、電子密度が必要になる。電子密度は Kohn-Sham 軌道を解いて得られる値であり (式 (2.9)、Kohn-Sham 軌道を求めるためには当初の目的であった Kohn-Sham 方程式を解く必要があり、堂々巡りの関係になっている。このため、Kohn-Sham 方程式は、以下の手順の自己無撞着場の方法 (Self Consistent Field, SCF) で解く必要がある。

1. 最初の試行的な電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ を決める。
2. 試行電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ を使って Kohn-Sham 方程式を解き、Kohn-Sham 軌道 $\psi_j(\mathbf{r})$ を求める。
3. 得られた $\psi_j(\mathbf{r})$ から電子密度 $n_1(\mathbf{r})$ を求める。
4. 試行電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ と計算して得た $n_1(\mathbf{r})$ を比較し一致すれば、それが基底状態の電子密度であるので全エネルギーを求める。一致しなければ試行電子密度を更新し、一致するまで繰り返し Kohn-Sham 方程式を解く。

2.1.3 ブロッホの定理と基底関数¹

本研究の対象物質のような固体物質は結晶構造、すなわち空間に原子が周期的に配列した構造を取る。さらに、原子核と電子が周期性を持つ結晶内では、ポテンシャル場 $V(\mathbf{r})$ も同様に周期性を持つ。

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

¹本章の記述は参考文献 [20, 21]、中野の博士論文 [22] に依拠する。

座標をブラベー格子 \mathbf{R} だけ進める並進操作演算子を $T_{\mathbf{R}}$ とすると、任意の周期関数 $f(\mathbf{r})$ について、

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.15)$$

が成り立つ。ハミルトニアンもまた結晶周期性を有し、次式で表される。

$$H \cdot \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \cdot \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

これに対し並進操作 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ とハミルトニアンの可換性を考えると、

$$H \cdot [T_{\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r})] = E_n \cdot [T_{\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

となり、 $\psi_n(\mathbf{r})$ と $T_{\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r})$ とが縮退する。式 (2.17) から、ハミルトニアンの固有関数である $\psi_n(\mathbf{r})$ を、 $T_{\mathbf{R}}$ の固有関数となるように選べる。すなわち、Kohn-Sham 方程式は $T_{\mathbf{R}}$ の固有状態毎に分類して解くことが出来る。固有状態については、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \cdot u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

となる関数が $T_{\mathbf{R}}$ の固有関数となることが知られており、結晶中の波動関数の満たすべきこの条件をブロッホの定理 [23] と呼び、固有関数をブロッホ関数と呼ぶ。すると解くべき Kohn-Sham 方程式は、

$$H(\mathbf{r})\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

と書ける。ただし、

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \cdot u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

であり、 \mathbf{k} は第一ブリルアンゾーンの波数ベクトルである。この範囲には無限の \mathbf{k} が存在するが、計算機で取り扱う際は離散化して取り扱う必要がある。離散化した k 点の集合を k 点メッシュと呼ぶ。

次に $u(\mathbf{r})$ は結晶構造の周期関数であるため、これを逆格子ベクトル \mathbf{G} を用いてフーリエ展開すると、

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

となる。計算機でこれを扱う場合には、どこかで無限級数を打ち切らなければならない。この打ち切る値をカットオフエネルギーという。これを先の固有関数に代入すると、

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

解くべきコーン・シャム方程式は、

$$H(\mathbf{r})\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

と書ける。ここで、このコーン・シャム方程式の左から $\exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r})$ をかけて \mathbf{r} で積分すると、平面波の直交性から、

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \equiv \varepsilon_{i,\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \quad (2.24)$$

が得られる。ここで、

$$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \equiv \int d\mathbf{r} [\exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

であり、結局 Kohn-Sham 方程式を解くことは、行列方程式を解く問題に帰着される。この行列方程式を解く際には、共役勾配法や Davidson 法などによって行列の対角化が行われる。ハミルトニアン of 行列要素の詳細な取り扱いについてはここでは詳しく触れない。

2.1.4 交換相関ポテンシャル

1 電子方程式として取り扱う Kohn-Sham 方程式では、量子的な多体効果は交換相関ポテンシャル $V_{\text{XC}}[n]$ に押し込められていることを述べた。仮にこれが正確に与えられれば、「Kohn-Sham 方程式を解くこと」と「多体波動関数によって表現されたシュレディンガー方程式を解くこと」は基底状態に限れば等価であると言える。この $V_{\text{XC}}[n]$ の存在は理論上保証される一方、その真の形は誰にも知られておらず、実用上はなんらかの近似により決定する必要がある。

$V_{\text{XC}}[n]$ の近似方法として、一様電子ガスに対して量子モンテカルロ法などの精密なシミュレーションから得られる知見をもとに数値的に構成されたものが知られている [24]。一様電子ガスでは、電子密度 $n(\mathbf{r})$ は空間のあらゆる場所で $n(\mathbf{r}) = n$ で一定であり、 $V_{\text{XC}}[n]$ は、単に $V_{\text{XC}}(n)$ となる。これを一様電子ガスではない一般的な系に適用するときには、 $V_{\text{XC}}[n]$ を $V_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))$ と仮定する。この近似では、着目している位置における多体効果が、その位置での電子密度にのみ依存するとしており、このように定義された汎関数を局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) と呼ぶ。

LDA に続くよく知られた汎関数に、局所的な電子密度だけでなく、勾配 $\nabla n(\mathbf{r})$ にも依存するように拡張した一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) [25] と呼ぶ。同じ電子密度値であっても、空間変動の緩やかな場所と空間変動が激しい場所とでは、多体効果が異なると予想されるため、その電子密度の非一様性を考慮した汎関数である。そのうちの 1 である PBE 汎関数 [26] は、現実の物質系に対する計算に置いて最も一般的に利用される汎関数となっている。また、最近では、これに加えて運動量密度とその勾配を用いて汎関数を補正する meta-GGA [27, 28] や、別途 HF 法を用いて交換ポテン

シャルを求めておき、その一部を LDA や GGA に混ぜる Hybrid 汎関数など多くの汎関数が提案されている。さらに長距離相互作用を補正した DFT+D 法や、自己相互作用を補正した DFT+U 法など電子相関の取り扱いを改善する手法も提案されている [21, 24]。密度汎関数法の汎用プログラムにおいては、多くの交換相関ポテンシャルが選択出来るようになっている。

2.1.5 擬ポテンシャル法

Kohn-Sham 方程式を解く場合、Kohn-Sham 軌道を表現する基底関数が必要になる。基底関数は平面波基底、局在基底の 2 つに大別される。本研究では、平面波基底を採用した計算を行った。平面基底は無限遠まで広がっており、自由電子を表現する基底として適しており、周期系の計算コストを削減することが出来る。そのため、固体の計算では平面波は採用されることが多い。一方で平面波基底を採用する上で課題となるのが内殻軌道の取り扱いである。コア電子は強い束縛を受けており、内殻軌道近傍の波動関数は短い周期で激しく振幅する。そのため内殻電子を記述するためには高エネルギーの平面波が必要となり、平面波基底の数が大幅に増加する。

内殻軌道の取り扱いの困難さを述べたが、固体物性に興味がある場合、その性質は強く束縛された内殻電子ではなく、緩く束縛された価電子に支配されると考えることが出来る。そこで、原子核から適当な半径より内側の内殻軌道の電子密度を滑らかなポテンシャル関数に置き換えて計算手法である擬ポテンシャル法が考案された。擬ポテンシャルとして、ノルム保存型 [29]、ウルトラソフト型 [30]、射影演算子補強波型 (Projector augmented Wave, PAW) [31] などが提案されている。本研究では PAW 法を採用した。PAW 法は擬波動関数から得られる電荷密度を全電子計算から得られる電荷密度で置き換えることで、全電子計算に近い高精度計算を可能となり、かつ計算コストを抑えられる手法である。全電子計算から得られる内殻電子の電荷密度は SCF 計算毎に計算するのではなく、使用する計算ソフトウェア中にパッケージされたデータベースから参照する。

2.2 遷移状態理論と化学反応速度

2.2.1 固体内拡散と遷移状態理論

固体内に不純物原子や空格子点の濃度勾配が存在すると、それを解消するように固体内での物質移動 (拡散) が生じる。平衡状態では不純物や空格子点は一様に分布する。拡散速度はフィックの法則として次式の通り形式化されている。

$$\mathbf{J}_N = -D \text{grad} N \quad (2.26)$$

ここで、 \mathbf{J}_N は単位時間・面積あたりに通過する原子数、 D は拡散係数、 N は原子濃度である。ただし、フィックの法則では拡散の駆動力を拡散濃度勾配としているが、厳密には

化学ポテンシャルの勾配が駆動力となる。電気化学的に電圧を印加した場合は、電荷移動を担うキャリアに電気化学ポテンシャルの勾配が生じるので、それを駆動力として拡散が生じる。拡散係数は温度に対応した Arrhenius 則に従うことが知られており、

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

ここで、 E_a は拡散の活性化エネルギー (Activation energy) である。固体内における原子の拡散は、ある安定なサイトに存在する原子が隣接するサイトに移行する際、ポテンシャルエネルギーの障壁を越えなければならない。この障壁の高さが活性化エネルギーの意味するところである。さらに拡散する原子の2つのサイト間距離を a とすると、

$$D = \nu a^2 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

となる。 ν は原子が障壁を通過しようとする頻度因子である。このように、固体内拡散係数は、活性化エネルギー、頻度因子、温度の関数として記述される。

今度は、固体内の原子拡散について統計力学的な着想で捉える。初期のサイト A と拡散後のサイト B をエネルギー極小点と考えると、始点 A 点と終点 B 点を結ぶエネルギープロファイルは鞍点を持つ。この鞍点の状態を遷移状態 (Transition state) と呼ぶ。遷移状態理論によれば、始点 A から終点 B に原子がホッピングする確率は、次式で表される。

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\beta \pi m}} \frac{e^{-\beta E(x')}}{\int_A dx e^{-\beta E(x)}} \quad (2.29)$$

ただし、 x は原子の反応座標、 x' は遷移状態の座標、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ である。右辺の係数 $1/2$ は、遷移状態に存在する原子の半分ずつが、A、B に向かう速度ベクトルを持っていることを示す。右辺第一項は、ホッピング原子の平均熱速度を示している。温度 T の熱平衡状態にある物質の各々の原子の速度は Maxwell-Boltzman 分布に従うため、この分布則から質量 m の原子 1 個の平均速度は厳密に求まる。右辺第二項は原子を遷移状態に見出す確率である。温度 T の熱平衡状態下では、原子を任意の座標に見出す確率は

$$p(x) \propto \exp[-\beta E(x)] \quad (2.30)$$

となる。よって、第二項の意味するところは、始点 A にあった原子全ての座標に対して、遷移状態座標に原子が存在する確率となる。エネルギー極小の $x = M$ で熱振動する原子は、その座標中心で熱振動していることから、エネルギーを座標 M 近傍でテイラー展開すると、

$$E \simeq E_M + \frac{k}{2} (x - x_M)^2 \quad (2.31)$$

を得る。ただし、 k はポテンシャル極小の位置での原子の振動数 ν と次式の関係にある値である。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.32)$$

ここから、式 (2.29) の右辺第二項の分母の積分項は、

$$\int_A dx e^{-\beta E(x)} \simeq e^{-\beta E_M} \int_A dx e^{-\beta k(x-x_M)^2/2} \quad (2.33)$$

と書き換えられる。さらに、右辺の比積分関数は $|x - x_M|$ が増大すると急速に減少するので、次式のようにさらに近似できる。

$$\int_A dx e^{-\beta E(x)} \simeq e^{-\beta E_M} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta k(x-x_M)^2/2} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}} e^{-\beta E_M} \quad (2.34)$$

結局、式 (2.29) の全ホッピング速度は、

$$k_{A \rightarrow B} = \nu \exp\left(-\frac{E' - E_M}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

となり、式 (2.28) の拡散の Arrhenius 則と同形に帰結する。ここでの活性化エネルギーとは、極小エネルギーの始点と、遷移状態エネルギーの差分である。

ある温度 T における拡散係数は活性化エネルギーと頻度因子によって求まるが、一般に原子の振動周期は $0.1\text{--}1$ ps のオーダーであるから、 ν は $10^{12} - 10^{13}$ 回/秒程度の振動となる。活性化速度は頻度因子よりも活性化エネルギーの影響を大きく受けるため、近似的に ν に上述の値を代入しても実験結果とよく合うことが知られている。そのため、無機固体材料における解析実務上は $\nu = 10^{12} - 10^{13} \text{s}^{-1}$ を用いるのが一般的である。

2.2.2 遷移状態の探索

化学反応速度 k は反応に関わるエネルギー最小状態と、遷移状態におけるエネルギーの差である活性化エネルギー ΔE を用いて、Arrhenius の化学反応速度式として求めることができる。つまり第一原理計算で求めるべきパラメタは最安定状態、遷移状態のそれぞれの原子配置とエネルギーである。本節では始構造と終構造を結ぶ最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path, MEP) と、その鞍点 (Saddle point) である遷移状態を数値解析的に求める処方を述べる。

MEP を見つけ出す手法として、Elastic Band 法についてまず紹介する。この手法は、エネルギー極小の 2 点を結ぶ経路を考えた時に MEP 上にあるイメージは他の経路のイメージよりも低いエネルギーを取ること、イメージは経路に沿って均等に並ぶことを想定している。数値解析的は、次式の目的関数を最小化するように計算を行う。

$$M(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_P) = \sum_{i=1}^{P-1} E(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{K}{2} E(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2 \quad (2.36)$$

ここで、 $E(\mathbf{r}_i)$ は i 番目のイメージの全エネルギー、 K は隣接するイメージ間を接続する調和的なバネのバネ定数である。0、 P 番目のイメージはエネルギー極小値で固定してい

るため、目的関数には含まれない。しかしながら、真の MEP が Elastic Band 法で設定した経路よりも長い場合、目的関数の最小化によって得られるイメージは遷移状態を通らず、活性化エネルギーを過大評価してしまうという課題がある (コーナーカッティング)。

2.2.3 Nudged Elastic Band 法

状態連鎖法 (Chain-of-states method) の考え方を発展、改良を加えた Nudged Elastic Band (NEB) 法 [32, 33] が開発された。この方法は、各イメージを MEP に向かってどのように動かすかを考慮に入れた計算を行う手法であり、各イメージにおいて原子に働く力 \mathbf{F} を計算する。状態連鎖計算の概念図を図 2.1 に示す。始点 (0) と終点 (7) はエネルギー極小値であり、この 2 点と遷移状態を通る経路が MEP である。始点、終点、それらの中間構造 (1 – 6) は異なる原子座標を持つ構造イメージである。これらイメージについて、独立した DFT 計算を行う。各イメージにおいて、原子に働く力 $\mathbf{F} = -\nabla E(\mathbf{r})$ を考える。始構造、終構造ではエネルギー極小状態であることから、 $\mathbf{F} = 0$ となる。一方、中間イメージでは原子に働く力が存在する。MEP は、その経路に沿ったイメージに働く力で求めることが出来る。MEP であるならば、各イメージに働く力は全て、その経路に沿った方向と一致しなければならないためである。

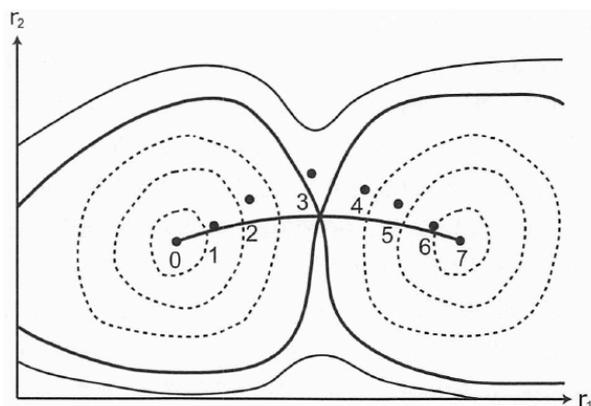


図 2.1: 連鎖状態法による MEP 探索の概念図。2つのエネルギー極小状態 (始点と終点) を持つ 2次元エネルギー表面を示しており、太い等高線は遷移状態と同じエネルギー値である。遷移状態は2つの太い等高線の交点であり、MEP は始点、終点、遷移状態を経由する線となる。黒点は Elastic band 計算で用いる構造イメージ位置を示している。文献 [21] より転載。

イメージ i に隣接する 2つのイメージで定義されたベクトル $\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}$ と、その同方向の単位ベクトル $\hat{\tau}_i$ を次式のように定義する。

$$\hat{\tau}_i = \frac{\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}}{|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}|} \quad (2.37)$$

各イメージで経路と異なる方向の力の成分が0となれば、その経路はMEPと言える。この時、原子に働く力の条件は、

$$\mathbf{F}_i^\perp = \mathbf{F}_i - (\mathbf{F}_i \cdot \hat{\tau}_i) \hat{\tau}_i = 0 \quad (2.38)$$

となる。すなわち、各イメージ点からMEPに垂直な \mathbf{F}_i^\perp の方向にイメージを動かしながら経路を更新していく手法である。イメージ間を繋ぐ調和的なバネを考えると、次式となる。

$$\mathbf{F}_{i,\text{update}} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_{i,s} = \mathbf{F}_i^\perp + K [(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})] \quad (2.39)$$

一方で、イメージ間をつなぐバネ定数 K がMEPに対して垂直方向に働くと、MEPに近づこうとする力にペナルティが課されることになり、Elastic Band法の問題であったコーナーカッティングの問題が生じる。そこで、イメージ間のバネには、経路に沿ってイメージが均等に広がるように配置する効果が期待されるため、注目すべきはイメージの経路方向に平行な成分の力となる。必要なバネの力を書き直すと、

$$\mathbf{F}_{i,s}^\parallel = (\mathbf{F}_{i,s} \cdot \hat{\tau}_i) \hat{\tau}_i \quad (2.40)$$

となり、各イメージの位置を次式で表される力を用いて更新していけば良い。

$$\mathbf{F}_{i,\text{update}} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_{i,s}^\parallel \quad (2.41)$$

全てのイメージがMEP上に配置された時、この更新力は全てのイメージでゼロとなり計算は収束する。

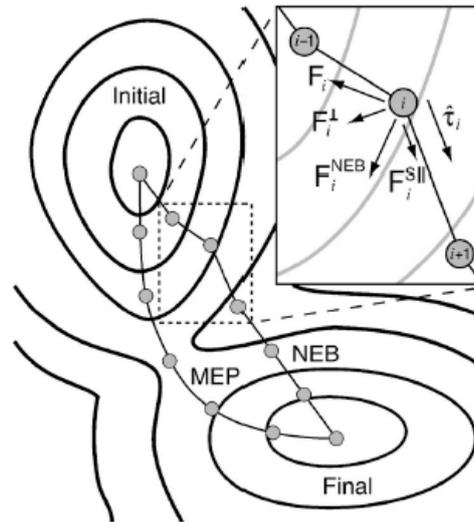


図 2.2: NEB における反応経路と各イメージに加わる力の概念図。文献 [34] より転載。

NEB 法について、上述の数値解析的な定義や計算条件の要点を以下に述べる。

1. NEB 法とは、一連のイメージ (構造) によってエネルギー極小点の 2 点 (始点と終点) を結ぶ MEP を求める計算である。
2. MEP の探索には、ポテンシャルエネルギーから受ける試行経路に垂直な力と、試行経路感に平行なバネ力の 2 つの射影された力を用いる。
3. NEB 法は反復最小化法であるため、初期試行経路を用意する必要がある。NEB 計算の収束速度は、初期構造がどれだけ真の MEP に近いかにより強く依存する。
4. 中間イメージを多く取ることでより正確な MEP を得られる。中間イメージ全てについて DFT 構造緩和計算をする必要があるため、その分計算負荷が高くなることに留意する。

また、NEB 計算は正確な MEP を捉えることに目的があるが、活性化エネルギーに興味がある場合は遷移状態を捉えた中間イメージが必要となる。NEB 計算はイメージがエネルギープロファイルの鞍点を捉えることを保証しないため、イメージの 1 つが遷移状態に向かって移動するように修正した Climbing Image NEB 法が考案されている [33]。

第3章 研究の方法

第2章では、計算科学に関する背景理論について述べた。本章では、計算科学の実務上の研究方法について述べる。また本研究は、実験駆動型では解明できない、あるいは現実的な時間で検証できない事象について、計算駆動型のアプローチを取ることで機序解明、検証を行うことが主たる目的である。一方で、計算結果の考察には参照値として実験結果が必要となるため、その取得方法についても述べる。

3.1 正極活物質の合成

$\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x, y, z = 0$ or 0.04) は、 $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{OH}_2$ 前駆体と LiOH との固相合成により得た。Ni の置換元素として Co、Al、Mn を選定した理由は、5at%以上固溶することが知られており、実験合成しやすい元素であるためである。前駆体は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の均一溶解させた水溶液、 NaAlO_2 、 NH_4OH 、および NaOH 水溶液を N_2 雰囲気を保ったバッチリアクターに供給し、水酸化物粒子を共沈法により合成した。反応中、 NH_4OH 水溶液をキレート剤として添加し、pH を 11.5-12.5 に保つことで中和反応速度を制御した。得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含むスラリーを濾過・洗浄し、大気雰囲気、 120°C で 24h 乾燥し前駆体水酸化物粒子を得た。 $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{OH}_2$ と LiOH を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ のモル比となるよう秤量、混合し、 O_2 雰囲気下で 730°C 、12h 焼成して $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ を得た。得られた試料は構成元素に対応して、LNO、LNCO、LNAO、LNMO、LNCAO、LNCMO、LNAMO と呼称する。

LNO については大気曝露による劣化挙動を調査するため、 30°C 、60% で 0、9、25、49 h 保持した大気曝露試料を作製した。 LiNiO_2 には焼成時の未反応 Li 化合物、あるいは大気曝露により生成した LiOH や Li_2CO_3 が残留しているため、構造変化相と余剰 Li 化合物それぞれが及ぼす影響の切り分けが出来ない。そこで本論文では、構造変化相単独での影響を切り分けるため、活物質の洗浄による余剰 Li 化合物の除去を試みた。活物質の洗浄に水を用いると、余剰 Li 化合物の除去と同時に式 (3.1) の反応が大気曝露試験以上に進行する。



その場合、バルクからの Li 脱離が進行し電気化学特性が大きく低下するため [35, 36]、本来の大気曝露による影響を正しく評価することが出来なくなる。そこで本研究では洗浄用溶媒として Li との反応性が小さいエタノールを用いた。10g の粉を 200mL のエタノー

ルに入れ、5分間攪拌して洗浄した。得られた試料は曝露時間に対応させて、LNO_0h、LNO_9h、LNO_25h、LNO_49hと以下呼称する。

3.2 材料構造・特性評価

粒子の表面性状は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7001, JEOL) を用いて、加速電圧 5kV で観察を行った。粒子中の元素分布は、断面 SEM 観察像に対して X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) 分析を行い評価した。粒子最表面の断面構造、結晶構造観察には、球面収差補正走査型透過電子顕微鏡 (Cs-STEM, JEM-ARM200F, JEOL) を用いた。STEM 観察前に、試料を収束イオンビーム (FIB, NIB-5000, Hitachi) を用いて厚さ 100 nm 以下の厚さに薄片化し、加速電圧 200kV 条件において High Angle Annular Dark Field (HAADF) 観察を行った。H を除いた元素の化学組成比は、ICP 発光分析 (ICP-AES, ICPE-9000, Shimadzu) を用いて算出した。活物質の粒度分布は、laser diffraction method (Microtrac MT3300II, NIKKISO) により決定した。結晶構造の解析は Cu-K α を X 線源とし、X-ray diffraction (XRD, X'Pert Pro MPD, PANalytical) を用いて行った。粉末 XRD はスキャン速度 5° min⁻¹ とし、2 θ =15° - 100° の範囲で測定した。オペランド XRD は、スキャン速度 5° min⁻¹、スキャン範囲 2 θ =15° - 60°、で測定した。Rietveld 解析による構造精密化は、RIETAN-FP [37] を用いて、Li サイト、Me サイト、O サイトの Wyckoff 位置はそれぞれ、3a、3b、6c site として精密化を行った。大気曝露した LNO の熱分解挙動は、熱重量分析 (TGA, DSCX3100SA, NETSZCH) により評価した。熱重量測定の場合は、Ar ガスフロー中において室温から 400° まで、5° min⁻¹ の速度で昇温し測定を行った。活物質中に含有される水分率は、カールフィッシャー滴定 (CA-200, MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTICAL) により算出した。

3.3 電気化学評価

3.3.1 電気化学測定セル

本研究の電気化学測定には、CR2032 型のコイン電池、ラミネート型セルを用いた。これらのセルに用いる正極の作製方法を以下に述べる。正極活物質、導電助剤としてアセチレンブラック (HS100, Denka)、結着材としてポリフッ化ビニルデン (PolyVinylidene Fluoride (PVDF)) をそれぞれ 85:10:5 の重量比で混合し、N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 溶媒を用いて混合しスラリーとした。このスラリーをアルミニウム箔に塗布し、120°、8 時間真空乾燥し塗工膜とした。塗工膜はそれぞれ厚さ 20 μ m にロールプレスで圧延し、正極とした。得られた正極は CR2032 型コイン電池には面積 1.33cm² (ϕ 13 mm) の円形、ラミネートセルには 30 × 50 mm の長方形となるよう加工して適用した。負極には、金属リチウム箔、もしくは黒鉛電極を用いた。黒鉛負極は、黒鉛、PVDF をそれぞれ 90:10 の重量比で混合し純水に溶いてスラリーとしたものを銅箔に塗布、圧延して得た。正極と負極

の電気的な短絡を防ぐため、ポリエリレン (PE) セパレーターを正極と負極の間に挟むセル構成とした。電解液には LiPF_6 濃度を 1.0mol L^{-1} に調整した ethylene carbonate (EC) - dimethyl carbonate (DMC) (v/v 3:7) 溶媒を用いた。コインセル、およびラミネートセルの概略図を図 3.1 に示す。コインセルは、正極端子、負極端子を担う電池缶体に正極、負極、セパレーター、電解液を封入し、缶体を圧着して作製する。活物質や電解液の吸湿を防ぐため、コインセルの組み立ては全て Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。正極のみの電気化学特性を評価するために正極同士を対向させる対称セルを組む場合は、同じコインセル容器を用いて、負極の代わりに正極を封入しセルを作製した。ラミネートセルも基本構造はコインセル同様、正極/セパレーター/負極を容器に封止する構造であり、アルミラミネートフィルムを溶着して封止するのが特徴である。ラミネートセルはコインセルに比べ電極面積を大きく取ることが出来るため、実電池により近い条件で試験をすることが出来る。レート試験やサイクル試験など、大電流が必要であったり、長期試験が必要な試験はラミネートセルで評価を行う。ラミネートセルの組み立ては、電解液注液までは露点 -30°C 、注液以降の工程は露点 -60°C の環境で実施した。電気化学評価の際は、ラミネートセルをバネ式の拘束装置で加圧固定し測定を行った。

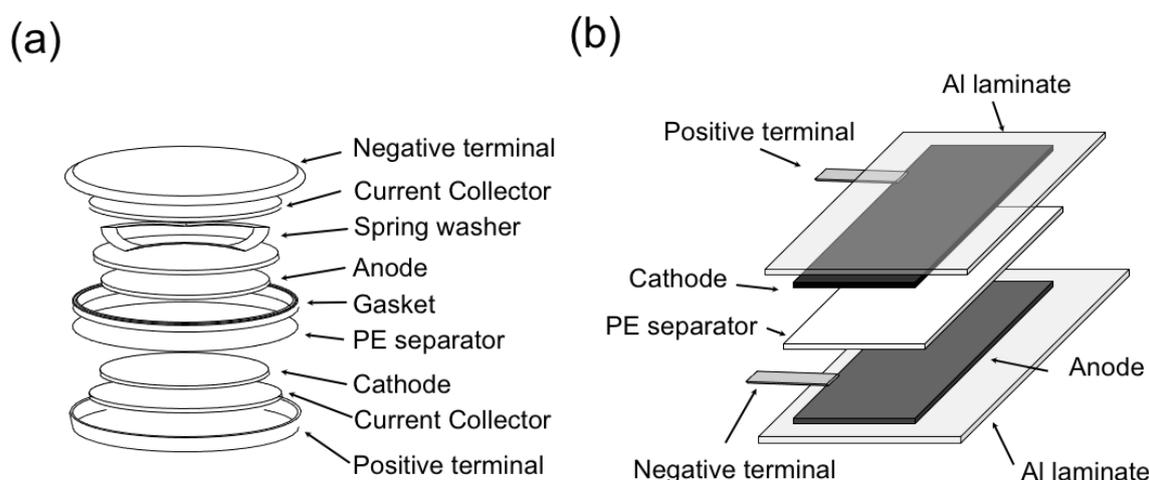


図 3.1: (a) コインセルの概略図。 (b) ラミネートセルの概略図。

3.3.2 初期充放電容量評価

初期充放電容量とは、ある電圧範囲における正極活物質 1g あたりの充放電容量 (mAh g^{-1}) を電気化学的に求める評価手法である。充放電容量とは電気化学反応を担う Li の反応量そのものであるため、充放電容量と電圧の関係 (Q - V 曲線) は、 Li イオン反応の電極電位と捉えることが出来る。 Li イオン反応の電極電位はホスト/ゲスト系材料の最も基本的であり重要な情報である。

電流を流した状態で観測される電位は、平衡電位に分極した過電圧成分を加算した値となるので、平衡電極電位は電流を流さない状態で測定を行う必要がある。電流を流さないことを”電気回路が開いている状態”と読み替え、開回路電位 (Open Circuit Voltage, OCV) と呼ぶ。狭義の平衡電位は OCV 測定をして得られるものであるが、分極が十分に小さくなるように微小電流を通じて Li 組成を少しずつ変えながら測定した電位を擬似的な平衡電位と見做す場合がある。Li 組成と電位の微分曲線 (x/dE) を取得したい時など、連続な曲線を得る目的でこのような測定法を採用する場合が多い。この測定法は、電池材料の充放電容量を測定する定電流充放電と同じ手法であり、充放電測定のデータから dx/dE^{-1} 曲線を求めることが出来る。

図 3.2 に充放電容量評価測定で得られるデータの例を示す。図 3.2(a) は活物質 Li 濃度 x と OCV 曲線の関係を示しており、横軸 x の代わりに容量 Q をとれば充放電曲線 ($Q-V$ 曲線) が得られる。OCV 曲線を活物質に Li を挿入していく視点で見ると、 $Q-V$ 曲線は $x = 0$ における平衡電位から電位を降下させた際に活物質中に収容された Li イオンの数と電位の関係となる。リチウム数を n とすると $-dn/dE$ 、あるいはサイト占有率 x を用いて表記される $-dx/dE$ は、微小電位範囲 (dE) あたりのリチウムの収容数であり、状態密度 (Density Of States, DOS) に対応した物理量となる。図 3.2(b) に示す $-dx/dE$ 曲線の頂点は、二相共存領域の出現により電位変化量が 0 に近くことによる発散によっても生じることから、充放電反応中の相転移現象を考察することが出来る。

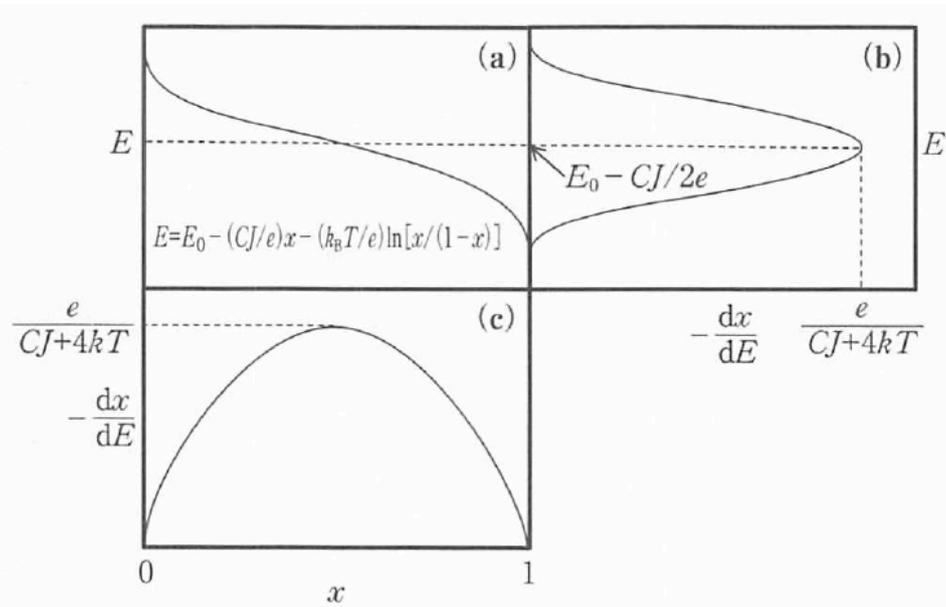


図 3.2: 初期充放電評価で得られる情報の概略図 (文献 [38] より転載)。(a) 活物質 Li 濃度 x と OCV 曲線の関係。 $x = 1$ が SOC0% の満放電状態である。(b) $-dx/dE$ と E の関係。(c) $-dx/dE$ と x の関係。

活物質の初期充放電容量特性は、電池充放電装置 (HJ1005SD8, 北斗電工製) を用いて、電流密度 0.3 mA cm^{-2} 、電圧範囲 $2.5\text{--}4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 、温度 25°C の条件で定電流充放電を行い測定した。電流密度は充放電レート換算で 0.1C の値となるように設定した。LIBの研究分野では、電流密度をCレートという尺度で表現することが慣例となっている。同じ電流密度であっても、電極の面積、単位面積あたりの正極材料の塗布料といった電極設計によって活物質単位重量あたりの電流密度 (活物質の充放電負荷) は異なる。電極設計はLIBの用途によって千差万別であるので、電流密度は研究者同士で共有する尺度としては不明瞭となる問題がある。そこで、 1C レートを電池容量を1時間で放電または充電する時の電流密度と定義し、活物質の負荷見合いの電流密度を表現することとしている。(kCレートはそのk倍の電流密度に相当する。) Cレート表現であれば、異なる電極設計で評価する研究者同士であっても容易に電極負荷をイメージすることが可能となる。本論文でも、以降の電流密度の記述はCレート表記で行うこととする。またOCV曲線および dx/dE 曲線の表記は、Liサイト占有率 x の代わりに反応した単位重量あたりの電気容量 Q を用いて記載する。初期充放電容量測定後、Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) 測定 [39] によりLi拡散係数を求めた。GITT測定は、 4.3V から 3.0V に到達するまで15min間の 0.05C-CC 放電と45minの休止サイクルを繰り返し行い、測定温度は -10 、 0 、 25 、 45°C の4条件で測定した。

3.3.3 交流インピーダンス測定

LIBは実用上では直流電源で充放電を行う。OCV測定のような微小電流ではない実用的な電流値で充放電を行う場合には、活物質から挿入脱離可能なイオン (電子) 数は電池の抵抗に大きく影響を受ける。正極活物質のようなイオン伝導セラミックスの場合、観測される抵抗には、イオン伝導抵抗と電子伝導抵抗の両方が含まれるが、直流法ではそれらを区別することは容易ではない。

図3.3に正極活物質へのLi挿入反応における素過程を示す。電池への電流、電圧の印加により正極、負極の間に電位差が生じると、電解液の沖合から電解質としてLiが正極表面に拡散する。また同時に、正負極端子、集電体、導電助剤、正極活物質を経由し、Liイオンが到達した正極/電解液界面に酸化還元反応をするための電子が授受される。この電極界面で生じる電子とLiイオンの酸化還元反応を電荷移動反応と呼ぶ。活物質粒子表面で固体内に収納されたLiは、バルク内の濃度勾配を解消するために粒子表面から内部へと固体内拡散が進む。正極活物質の反応速度を考える上で特に重要なのは、電荷移動反応と固体内拡散である。それぞれの反応の素過程における抵抗の概念を以下に述べる。電池に電流が流れるためには電気化学反応が進行する必要がある、その駆動力としてOCVからの電位差が必要になる。この時、正極界面の電位は電流値に応じてOCVからずれるが、この変化量が小さい場合にはButler-Volmer式の関係より、電流値と電位変化量は線形比例関係となる。その比例定数を電荷移動抵抗 (Charge Transfer Resistance, R_{ct}) と呼び、電極反応の起こりにくさを抵抗値で表現している。一方、電極反応が十分に速い場

合であっても正極活物質内での Li 拡散が遅い場合は、拡散律速で反応がそれ以上進行しなくなり、これを拡散抵抗と呼ぶ。電荷移動反応、固体内拡散のいずれが電気化学反応を律速しているかは、特に LIB の高速充放電を実現するためには必要不可欠な評価である。

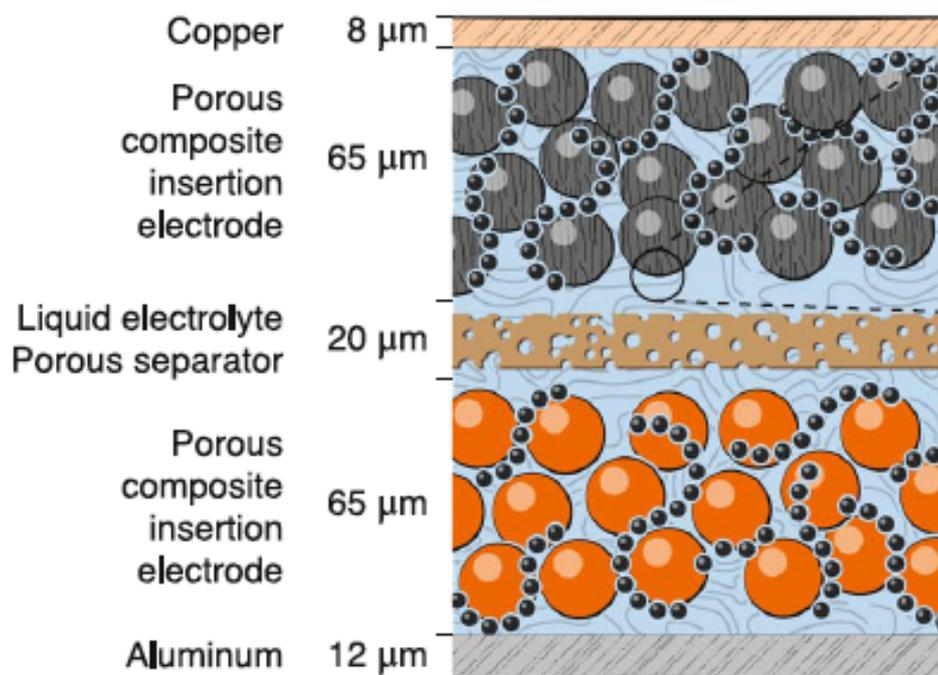


図 3.3: 有機電解液系 LIB の電極断面の模式図。文献 [40] より転載。

交流インピーダンス (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 測定は、所定の充電状態 (State of charge, SOC) にしたセルを用いて測定した。SOC0%は満放電状態 (本測定では 2.5V のセル)、SOC100%は満充電状態 (4.3V(Li 負極) / 4.2V(C 負極)) を意味する。初期充電放電測定、レート試験、サイクル試験などの電気化学評価を行ったセルについて、狙いの SOC となるまで充電し、測定セルとした。マルチポテンショスタット (VSP-300, Biologic) を用いて、交流電圧振幅 10 mV、周波数 0.1 ~ 10kHz の範囲、温度 25°C の条件で測定を行った。

3.3.4 レート測定による放電反応速度評価

蓄電池たる LIB の最も基本的な機能は、体積あるいは重量あたりのエネルギー密度であることを説明した。また、蓄電したエネルギーを如何に速く放出できるかを意味する、体積、重量あたりの出力密度も、特に電気自動車など高い動力特性が必要な用途では、その加速性能や登坂性能を左右するため重要な指標となる。出力特性に優れる電池は、一般

に充電過程の入力特性も同様に優れるため、高速充電特性にも優れた特性を示す。ガソリンや水素をエネルギー源とする自動車は、燃料を供給ステーションにて短時間で充填することが出来るが、それらエネルギー源に比べ電気は充電に時間が掛かる。高速充電可能な電池はユーザーの待機時間を削減することができるため、放電のみならず充電特性も重要な特性である。

OCV 測定のように微小電流で定電流充放電して得られる容量は過電圧による損失が小さく、静的容量と考えることができる。一方で大きな放電電流の条件ではエネルギーの損失が大きくなるため、その動的容量は電流密度の反比例して減少していく。この放電電流と動的容量の関係はレート特性と呼ばれる。大電流で放電しても容量低下が少ない電池はレート特性が良く、出力密度が大きい。

レート試験は 45°C、2.5-4.2V の電圧範囲において、充電は constant current/constant Voltage(CCCV) で 0.5CC-0.1CCV で行い、放電は 0.1、0.5、1、3、5、10C レートで CC 放電をそれぞれ 5 サイクルずつ繰り返し行い、放電容量を測定した、

3.3.5 サイクル試験による耐久性評価

二次電池は繰り返し充放電を行う使い方をするため、正負極では充放電の回数だけ電極反応が繰り返される。理想的には、充放電 1 サイクル毎に完全に元の状態に可逆的に戻ることが望ましいが、ホスト-ゲスト系の活物質では特に体積変化を伴う電極反応となるため、不可逆な変形が生じる。このサイクル毎の変形が蓄積すると、活物質自体の構造崩壊や電氣的な接点の消失などにより電極反応に寄与しない領域が現れてくる。このため、充放電容量などの電池特性が充放電サイクルにより多少なりとも劣化することは避けられない。初回充放電容量で規格化したサイクル毎の容量を容量維持率と呼び、容量維持率とサイクル回数の関係をサイクル特性と呼ぶ。サイクル特性は電池の寿命に関係する指標であるため、エネルギー密度、出力密度と並び重要な特性である。例えば初期の航続距離が 500km の電気自動車があったとすると、10 万 km 走行のためには単純計算で 200 回以上の充放電サイクルが必要となる。仮に 200 サイクル時点での容量維持率が 80%であったとするならば、その車両の実際の航続可能距離は 400km まで低下していることになる。

サイクル試験は、45°C、2.5 ~ 4.2V の電圧範囲で、充放電を 1C-CC で 200 サイクル行い測定した。サイクル試験前後には EIS 測定を行い、抵抗の変化を評価した。サイクル試験後のセルを解体し、正極の断面 SEM 観察を行うことで、前述の活物質の変形の程度を評価した。

3.4 計算科学的アプローチ

3.4.1 第一原理計算

密度汎関数法による第一原理計算は Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [41, 42, 43, 44] を用いて行った。平面波 Cut-off energy は使用した擬ポテンシャルファイルで与えられているデフォルトの Cut-off energy のうち最大のものを利用した。本研究では、Li の Cut-off energy である 500 eV を採用した。k-points の間隔は LiNiO₂ の結晶構造で収束を確認した上で 0.3Å⁻¹ に設定し、その際の k-points mesh は 3 × 3 × 1 であった。また、スピン分極を許可した条件で計算を行った。擬ポテンシャルは projector augmented wave (PAW) ポテンシャルを採用し、Li、H、O、Al、3s 遷移金属元素 (Ni、Co、Mn) はそれぞれ、1s2s、1s、1s2s2p、2s2p、3p3d4s 軌道電子を価電子として取り扱った。ジオメトリは LiMeO₂ のプリミティブセルを *a,b* 軸方向にそれぞれ 3 倍したスーパーセル (27 formula units of the *R* $\bar{3}$ *m* space group) を採用した。交換相関汎関数には、層状化合物の構造を良く再現可能な vdW 力の効果を取り入れた optB86-vdW 汎関数 [45, 46] を採用した。M-3d 軌道のクーロン相互作用を考慮した Hubbard *U* 補正 [47, 48] として、Ni-3d、Co-3d、Mn-3d にそれぞれ、*U* = 6.7、4.9、4.1eV の補正を加えた [49, 50]。スミアリングは、構造緩和計算では Gaussian smearing 法を 0.05meV の smearing 幅で適用し、状態密度や電子密度を求める 1 点計算では Tetrahedron method with Blöchl corrections 法を適用した。SCF 計算の収束条件とするエネルギーは 0.1 meV/atm、構造緩和計算の収束条件とするフォースは 0.03eV / Å とした。

正極活物質である LiMeO₂ は充放電、すなわち Li の挿入脱離や移動による物性変化に興味を持たれる材料系である。充電状態すなわち Li 欠損状態を考えると、電荷補償のために Ni、Co、Mn は酸化し、電子密度分布は放電状態のそれとは異なることは容易に想像できる。こうした背景から近年、放電状態と充電状態で同じ *U* 補正を適用することについて疑問視する見方がされつつあり、電圧プロファイルの実験値との齟齬などが報告されている [51]。特に 2 つ目の研究課題である元素置換の影響の考察には、Ni、Co、Al、Mn 状態密度の計算などそこでスクリーニング、構造緩和した構造について、Hubbard *U* などの経験的パラメータに依らずに電子状態を精度良く再現可能な、meta-GGA 汎関数の一つである Strongly Constrained and Appropriately Normed (SCAN) 汎関数に分散力補正を取り入れた SCAN+rvv10 汎関数 [52, 53] を用いた 1 点計算を行った。本論文で図示する結晶構造は VESTA [54] を用いて描画した。

3.4.2 第一原理遷移状態計算

Li 拡散の障壁エネルギーは、Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) 法 [32, 33] により算出した。始構造と終構造は事前に構造緩和計算で求めた構造を採用し、その中間イメージの初期構造は始点と終点の線形補間により生成した。スミアリングは、構造緩和

和と CI-NEB 計算では Gaussian smearing 法を 0.05meV の smearing 幅で適用し、状態密度や電子密度を求める 1 点計算では Tetrahedron method with Blöchl corrections 法を適用した。SCF 計算の収束条件とするエネルギーは $0.1\text{meV}/\text{atm}$ 、CI-NEB 計算の収束条件とするフォースは $0.03\text{eV}/\text{\AA}$ 、イメージ間を接続するバネのバネ定数は $-5.0\text{eV}/\text{\AA}^2$ とした。始構造と遷移状態構造とのエネルギー差を障壁エネルギーとして採用した。

3.4.3 構造モデリング

Ni を H、Co、Al、Mn へ置換した構造や、Li 脱離構造は、置換元素や空孔のサイトの組み合わせが複数存在する。想定される組み合わせについて、全て構造緩和計算を行い最もエネルギーが低い構造を最安定構造として採用した。候補となる構造の抽出は、空間群 $R\bar{3}m$ の構造対称性を考慮し、互いに独立な構造を選択した。

第4章 結果

4.1 LiNiO₂の大気暴露による劣化

4.1.1 粉体特性

Pristine(大気暴露、洗浄なし)と、大気暴露後にエタノールで洗浄したサンプル(LNO_0–49h)のSEM像、STEM-HAADF像を図4.1に示す。試料間で一次粒子、二次粒子サイズに変化はなく、大気暴露、洗浄により粒子の崩壊や変形が起きていないことが確認された。STEM/HAADF像による粒子表面の局所観察結果((k)-(o))では、大気非暴露のPristine(k)、LNO_0 h(l)では粒子内部、最表面ともLiNiO₂の $R\bar{3}m$ 構造に由来する層状構造の縞(明点が重元素であるNi原子、暗点が軽元素であるLi原子)が観察された。それに対し、LNO_9 h(m)、LNO_25 h(n)、LNO_49 h(o)の試料では最表面に厚み約1 nmの変質層が確認された。

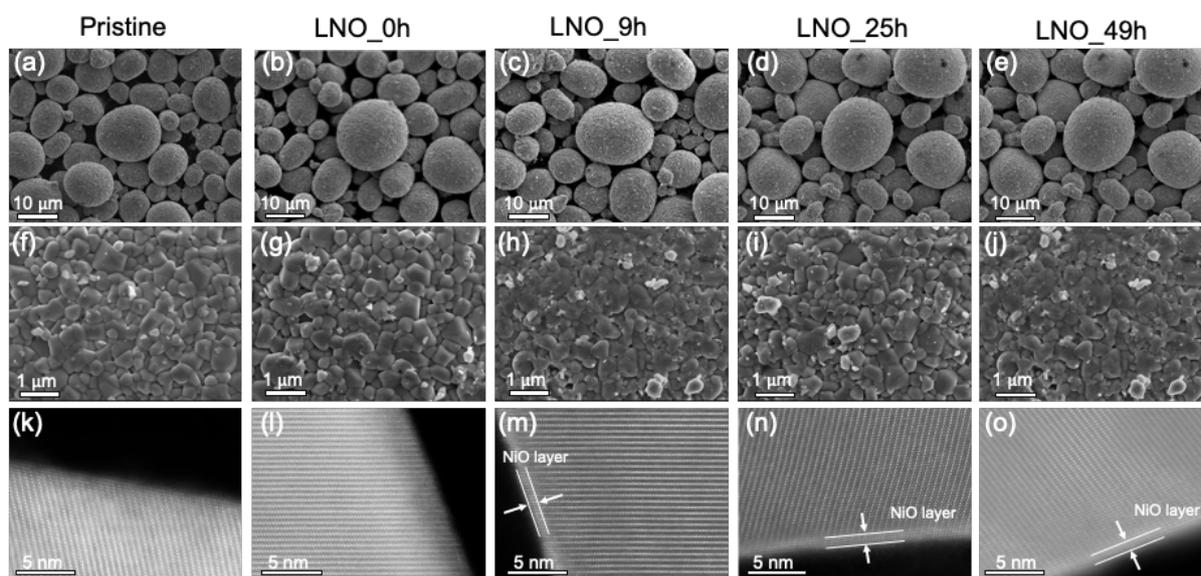


図 4.1: 試料の低倍率の表面 SEM-image(a-e) と、高倍率の SEM-image(f-j)。 (k-o) は断面 STEM-image を示している。 Pristine(大気暴露、洗浄試験前) を (a),(f),(k)、 LNO_0 h を (b),(g),(l)、 LNO_9 h を (c),(h),(m)、 LNO_25 h を (d),(i),(n)、 LNO_49 h を (e),(j),(o) にそれぞれ示している。

大気曝露時間を振った LiNiO_2 の TGA の結果を図 4.2 に示す。

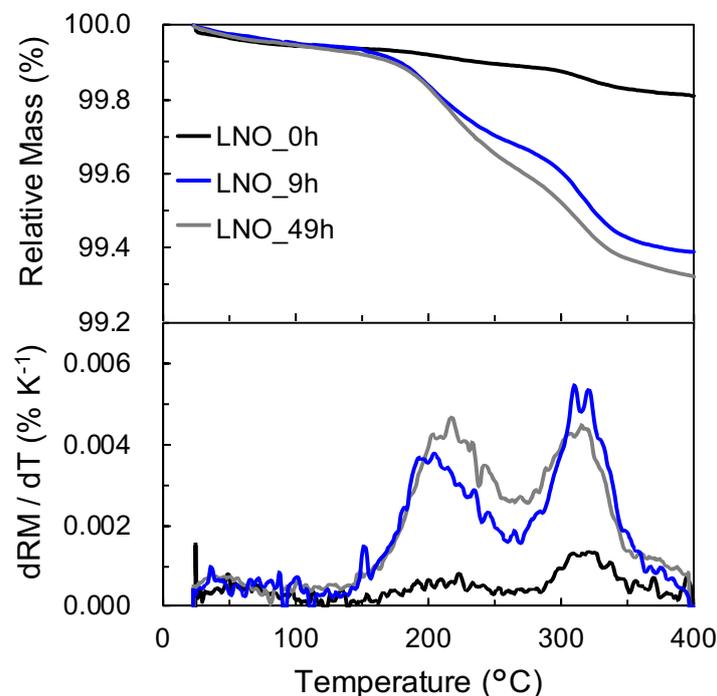


図 4.2: 0h,9h,49h 大気曝露した LiNiO_2 の規格化した熱重量変化率を示す。Ar 雰囲気中で 25°C から 400°C まで加熱した結果を上図に示す。下図は重量変化率を温度で微分した結果を示している。

$100\text{--}120^\circ\text{C}$ 近傍から生じる重量減少は吸着水の脱離反応を意味している。更に温度が上昇すると、 $200\text{--}220^\circ\text{C}$ 、 $300\text{--}320^\circ\text{C}$ において大きな重量減少ピークが観察された。

KF 滴定の結果を図 4.3 に示す。曝露時間の平方根 (ルート則) に対して、 $\text{KF}_{120^\circ\text{C}}$ の値は大きく変動しないが、 $\text{KF}_{300^\circ\text{C}}$ 、および $\text{KF}_{300^\circ\text{C}}\text{--}\text{KF}_{120^\circ\text{C}}$ の水分率が増加する結果が得られた。

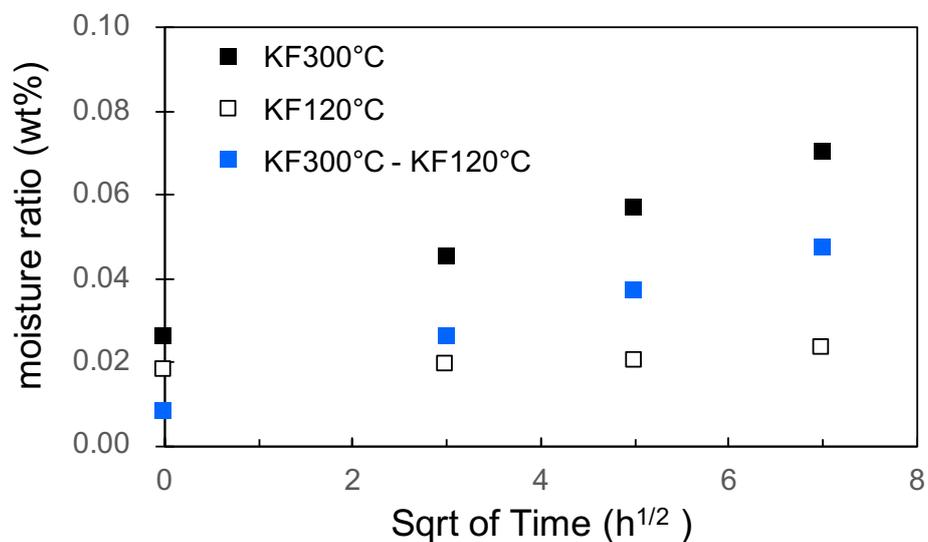


図 4.3: LiNiO_2 の大気曝露時間と水分率の関係。120°Cでの水分率はサンプル間で有意差は無いが、300°Cでの水分率は曝露時間の平方根に比例し増加している。

図 4.4(a) に各サンプルの XRD プロファイルを示す。いずれの試料においても顕著な異相の生成は認められず、 LiNiO_2 が主相であることが確認された。

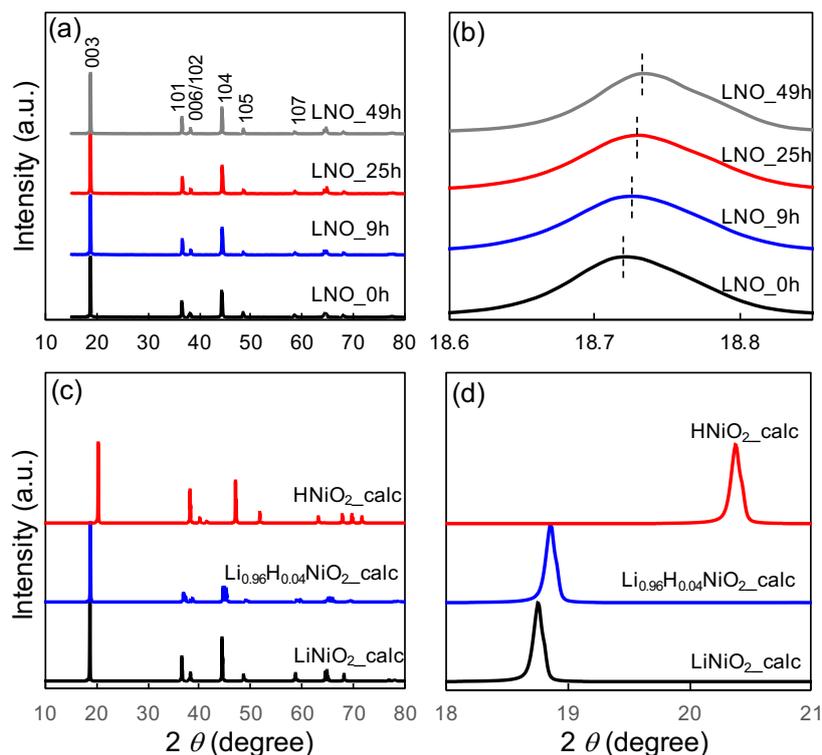


図 4.4: (a) 各試料の XRD プロファイル。大気曝露による異相生成は確認されなかった。(b) $R\bar{3}m$ 構造の最強ピークである (003) 回折角付近の拡大図。大気曝露により (003) 回折角は高角側へ推移しており、 c 軸格子定数の減少を意味している。(c) LiNiO_2 の Li を H で 0、4、100 % 置換し、構造最適化計算した結晶構造の XRD シミュレーション。(d) 計算したプロファイルの (003) 回折角付近の拡大図。H 置換によりピークが高角側へ推移し、実験結果と同様の傾向を示している。

$R\bar{3}m$ 構造における $3a$ サイト (Li サイト) を意味する 18.8° 近傍の (003) 回折ピークに注目すると、大気曝露時間の増加に伴い回折角が高角側に推移、すなわち c 軸格子定数が減少する結果を示した (図 4.4(b))。

第一原理計算により LiNiO_2 の Li を H で 4%、100% 置換した結晶構造を構造緩和計算により求め、得られた結晶構造の XRD プロファイルを計算した結果を図 4.4(c)、(003) 回折角近傍を拡大した結果を図 4.3(d) に示す。また、Rietveld 解析により求めた格子定数と、第一原理計算により得た格子定数を表 4.1 にまとめた。H 含有量の増加に伴い (003) 回折角が高角側にシフトし、 c 軸格子定数は減少した。

表 4.1: 大気曝露した試料の XRD プロファイルの Rietveld 解析、および Li/H 交換構造の構造最適化計算結果。Rietveld 解析の格子定数末尾の (n) は最終桁における誤差を意味する。H 濃度は KF 滴定により算出した値である。

Samples	H (at%)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
LNO_0h	0.08	2.8776(3)	14.2057(7)
LNO_9h	0.28	2.8766(4)	14.2005(3)
LNO_25h	0.40	2.8761(1)	14.1988(2)
LNO_49h	0.51	2.8755(8)	14.1962(3)
LiNiO ₂ (calc)	0	2.8500	14.1966
Li _{0.96} H _{0.04} NiO ₂ (calc)	3.70	2.8446	14.1052
HNiO ₂ (calc)	100	2.7554	12.9179

4.1.2 電気化学特性

異なる電流密度 (0.1 ~ 10C) で測定したレート特性、およびサイクル試験結果を図 4.5 に示す。C レートは満充電から満放電まで放電するのに要する時間 (1/C h) の指標であり、1C は 1 時間、0.1C は 10 時間、10C であれば 6 分で放電完了する電流値での放電を意味する。高レートであるほど瞬間的に電池から電荷を取り出すことになり、レート特性が良いとは、高レート放電条件において取り出し可能な電荷が多いことを意味する。低レート (0.1 ~ 1C) ではいずれの試料もほぼ同等の放電容量特性を示したのに対し、高レート (3 ~ 10C) では LNO_25 h、LNO_49 h の試料において顕著な放電容量の低下が確認された。また、25°C、1C レートで測定したサイクル試験では、大気曝露後の試料の方が容量劣化が早い結果を示した。

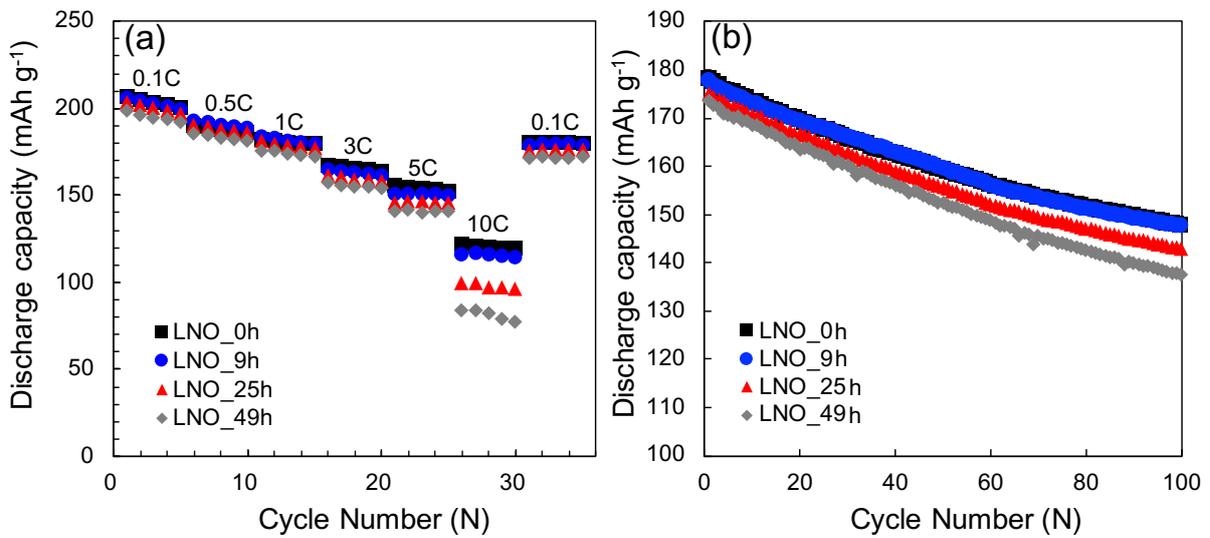


図 4.5: (a) 異なる電流密度で測定したレート特性試験結果。曝露時間が長い試料ほど高レートでの容量が低い。(b) 1C レートでの充放電を繰り返すサイクル試験結果。曝露時間に比例し容量低下が早くなっている。

レート特性は正極活物質の電気化学的抵抗に依存する。そこで電気化学的抵抗について調査するため、EIS 測定を実施した。通常のフルセルは正極と負極から構成されることから、正極、負極両方の抵抗成分が組み合わさったインピーダンススペクトルとなり、正極単体の抵抗評価は困難である。そこで本研究では、2つのコインセルを所定のSOCに充電した後に解体し、解体した正極同士を対向させた対称コインセルを組み直し、正極抵抗のみの測定を実施した。また、LiNiO₂ バルク中に含有されるLi量と抵抗の関係を評価するため、Li_{0.75}NiO₂、およびLi_{0.50}NiO₂の条件で測定を行った。Li⁺拡散係数の温度依存性、拡散の活性化エネルギーを求めるため測定温度を253、273、298、318Kの4条件で評価を実施した。図4.6、図4.7にそれぞれLi_{0.75}NiO₂、Li_{0.50}NiO₂のEISスペクトルのNyquistプロットを示す。Li_{0.75}NiO₂では、253～318Kのいずれの温度域においても、試料の電荷移動抵抗 (R_{ct} , Charge transfer resistance) はLi⁺/H⁺交換量の増加に伴い増加する(円弧の直径が増加する)結果となった。一方、Li_{0.50}NiO₂では、253Kの低温領域ではLi⁺/H⁺交換量の多いLNO_25 h、LNO_49 hの試料で R_{ct} は増加したが、273～318Kの領域においては試料間で R_{ct} に有意差は確認されなかった。

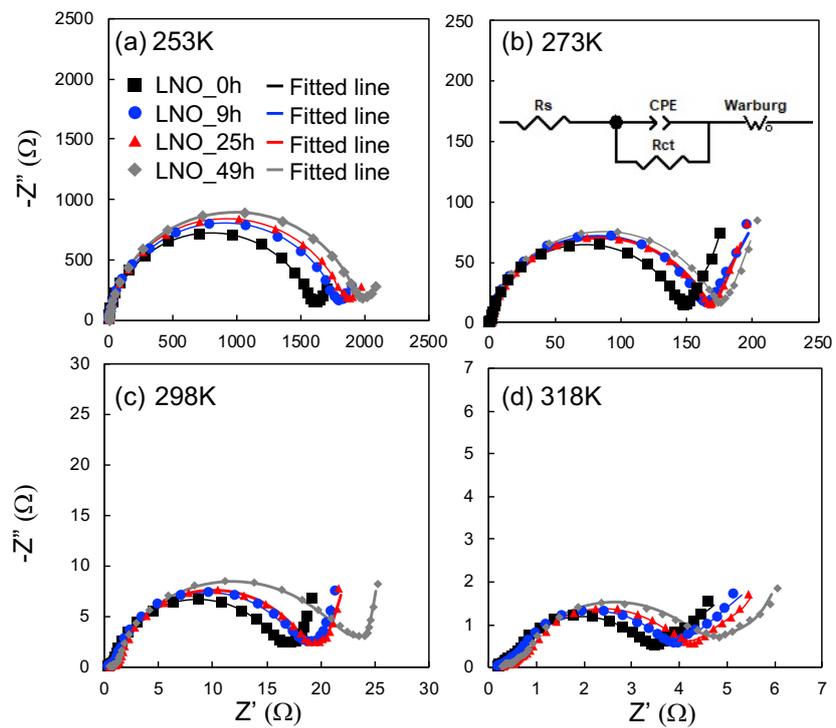


図 4.6: $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ における EIS 測定結果。各パネルはそれぞれ (a)253K、(b)273K、(c)298K、(d)318K の結果を示す

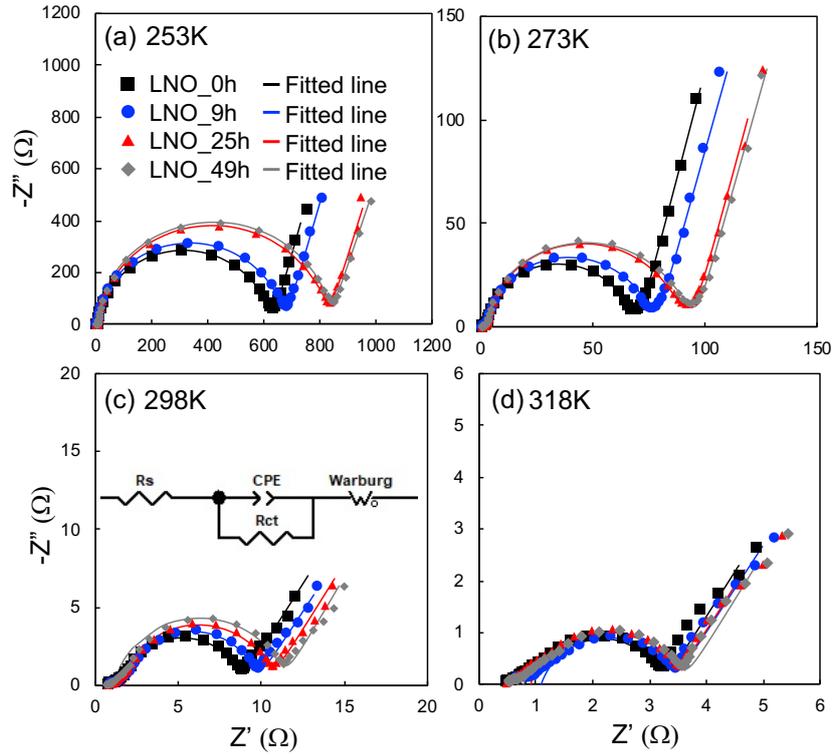


図 4.7: $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ における EIS 測定結果。各パネルはそれぞれ (a)253K、(b)273K、(c)298K、(d)318K の結果を示す

EIS スペクトルの低周波数領域の直線領域は Li^+ 拡散挙動を示しており、 Li^+ 拡散係数 D_{Li^+} は式 (4.1) で表される [55, 56, 57, 58, 59]。

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (4.1)$$

R は気体定数、 T は絶対温度、 A は正極の表面積 ($A = 1.33\text{cm}^2$)、 n は電気化学反応における反応電子数 ($n=1$)、 F はファラデー定数、 C は正極活物質中の Li^+ 濃度、 σ は Warburg 因子を表している。Warburg 因子は Z' と角周波数 $\omega^{-1/2}$ のなす直線の傾きから求めた [56]。式 (4.1) により求めた Li^+ 拡散係数を図 4.8 に示す。温度の上昇に伴い拡散係数が増加する結果となり、得られた拡散係数の値は既報の LiNiO_2 の測定結果と良い一致を示した [60, 61]。

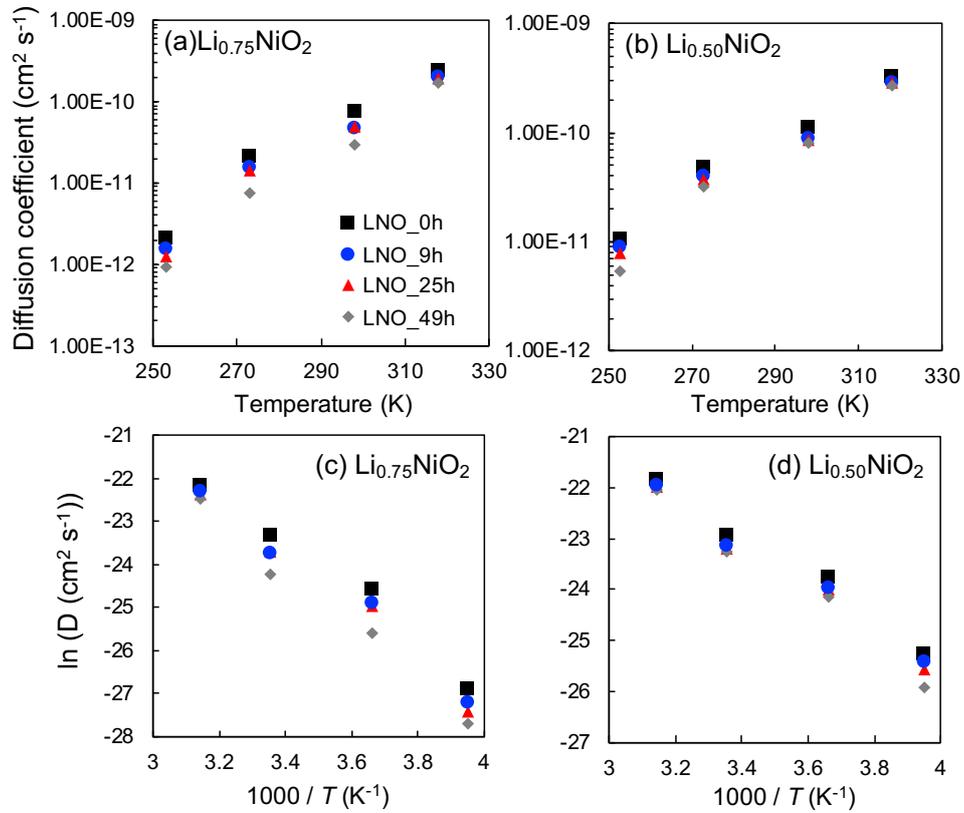


図 4.8: EIS 測定から求めた Li^+ 拡散係数。(a) のパネルは $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ 、(b) のパネルは $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ における温度依存性を示す。(c),(d) のパネルはそれぞれ $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ における拡散係数のアレニウスプロットを示しており、拡散係数と絶対温度の一次線形相関の傾きが拡散の活性化エネルギーに対応する。

アレニウスの式 [60, 62, 63, 58] を用いて、拡散の活性化エネルギーの導出を行った。

$$D_{\text{Li}^+} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$

ただし、 E_a は活性化エネルギー、 D_0 は頻度因子である。求めた活性化エネルギー E_a を表 4.2 に示す。 LiNiO_2 中の Li^+ 濃度の増加、あるいは温度の低下による活性化エネルギーの増加が確認された。

表 4.2: $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ($x=0.25, 0.50$) における活性化エネルギーと大気曝露時間 (Li^+/H^+ 交換量) の関係

Sample	E_a (eV)			
	LNO_0h	LNO_9h	LNO_25h	LNO_49h
$\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$	0.488	0.498	0.518	0.534
$\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$	0.351	0.351	0.364	0.396

LiNiO_2 の Li を H で置換した結晶構造について CI-NEB 法により Li 拡散の障壁エネルギーの計算を行った。H の置換量は、supercell 中に含まれる Li 原子 27 個の内 1 個を H 原子で置換した値である 0.037at% で計算した。また、実験により活性化エネルギーを求めた Li 脱離量に近い、 $\text{Li}_{0.704}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ 、および $\text{Li}_{0.444}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ 構造の障壁エネルギーをそれぞれ求めた。図 4.9(a)(b) に、計算した構造の一例として $\text{Li}_{0.481}\text{NiO}_2$ の Li 拡散経路を示す。始点と終点は構造緩和計算により求め、それらの中間イメージとして 5 点の中間構造の計算を行った。 $\text{Li}_{0.741}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.704}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.481}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.444}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ の energy profiles を図 4.9(c) に示しており、それぞれ障壁エネルギーは 0.567, 0.655, 0.193, 0.266eV と求められた。 $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ の障壁エネルギーを約 0.20-0.30eV とする報告例 [64] があり、 $\text{Li}_{0.481}\text{NiO}_2$ の計算結果である 0.193eV は概ね近い値を示している。

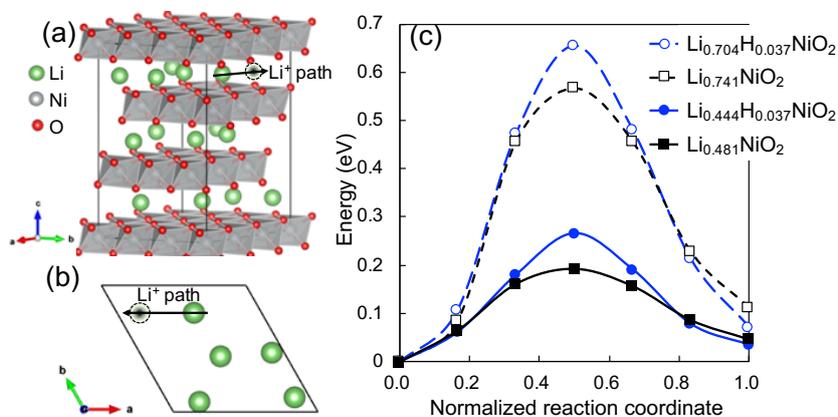


図 4.9: (a):CI-NEB 計算を行った $\text{Li}_{0.481}\text{NiO}_2$ の Li 拡散経路。(b):(a) の Li 拡散経路を含む Li layer を c 軸方向から俯瞰した構造。(c):CI-NEB により求めた Li 拡散経路の energy profiles。

4.2 Ni-rich 正極材料における Co, Al, Mn 置換効果

4.2.1 粉体特性

合成した $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ について、ICP-AES により求めた実際の組成比を表 4.3 に示す。いずれのサンプルも狙い通りの組成比であることを確認した。得られた試料はそれぞれ組成比に対応させて LNO(LiNiO_2)、LNCO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$)、LNAO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$)、LNMO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$)、LNCAO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$)、LNCMO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$)、LNAMO($\text{LiNi}_{0.92}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$) と呼称する。

表 4.3: ICP-AES により決定した試料の組成比

Samples	Ni (at%)	Co (at%)	Al (at%)	Mn (at%)
LNO	100	0	0	0
LNCO	92.1	7.9	0	0
LNAO	92.2	0	7.8	0
LNMO	91.9	0	0	8.1
LNCAO	91.9	4.1	4.0	0
LNCMO	92.2	3.9	0	4.0
LNAMO	92.1	0	4.0	3.9

各試料の SEM 像と、粒度分布を図 4.10 に示す。SEM 像よりいずれの試料もほぼ同等粒子形状であることが確認され、さらに平均粒子径・分布もほぼ同等であることが分かった。また、断面 SEM-EDS の結果から Ni、Co、Al、Mn は正極活物質粒子内で一様に分布していることが確認された (図 4.11)。

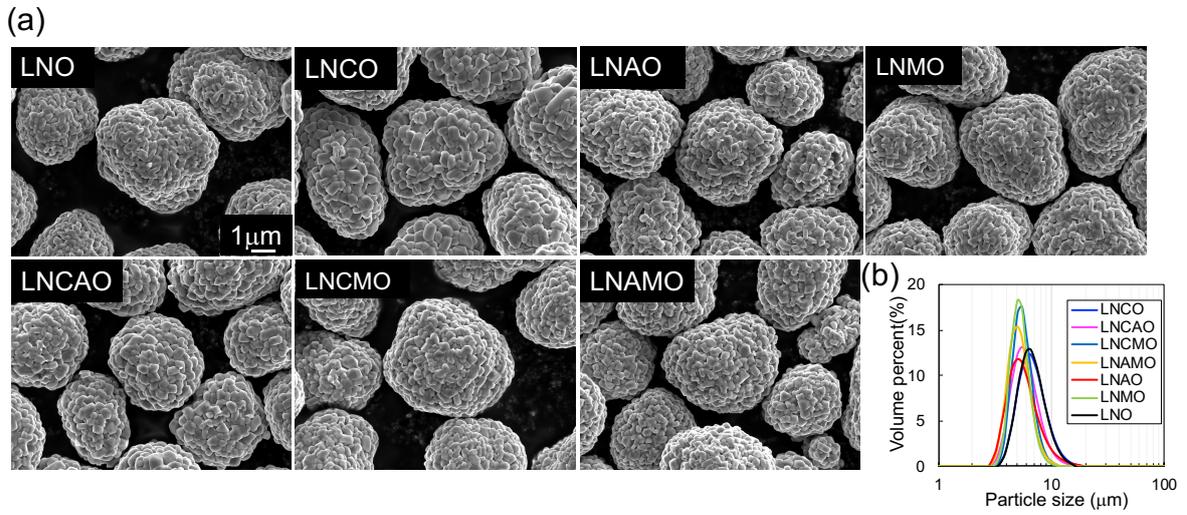


図 4.10: $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の (a) 表面 SEM 像と、(b) 粒度分布。

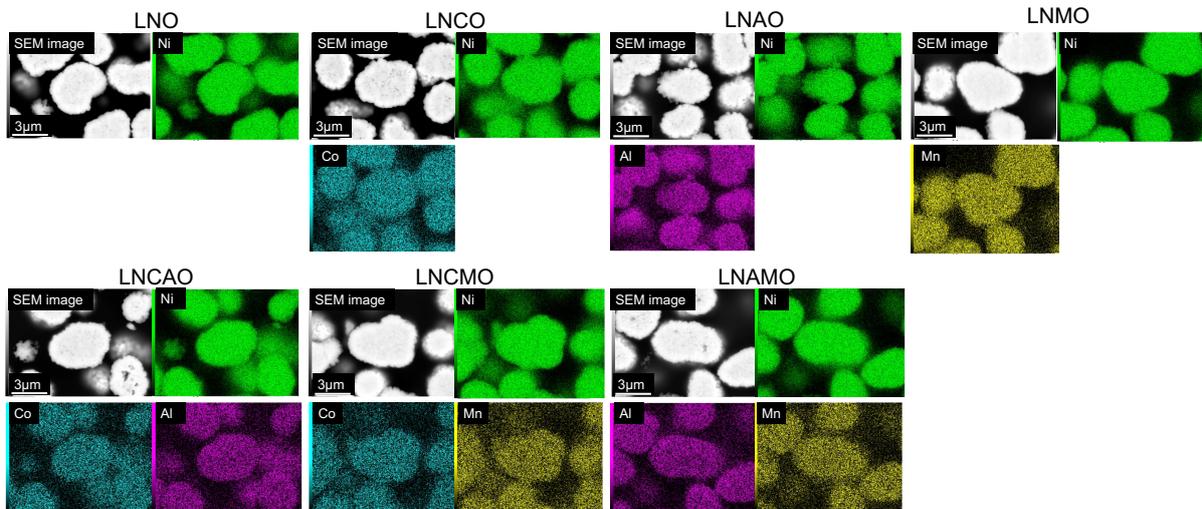


図 4.11: $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の断面 SEM-EDS 像。EDS 像は、Ni、Co、Al、Mn の分布をそれぞれ緑、青、紫、黄色で示している。

図 4.12 に各試料の XRD パターンを示す。いずれのサンプルにおいても異相は確認されず、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される正極活物質単相であることが確認された。

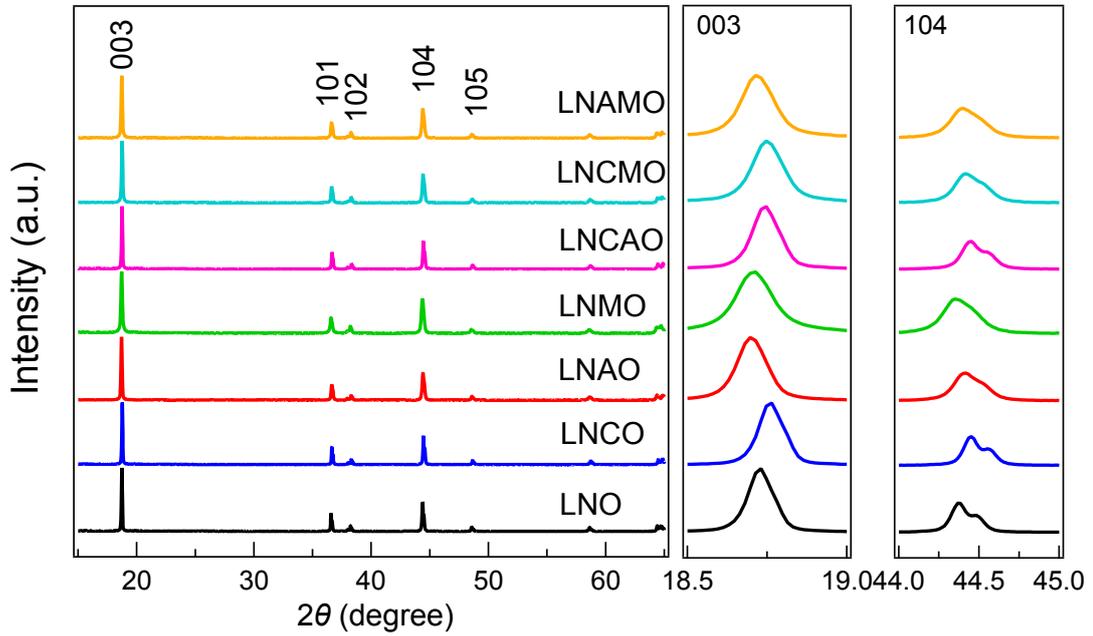


図 4.12: $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の XRD プロファイル。いずれの試料も $R\bar{3}m$ に帰属されるピークのみ検出され、異相や不純物は検出されなかった。

各試料の格子定数、Ni、Co、Al、Mn の占有サイトを評価するため、測定した XRD プロファイルを用いた Rietveld 精密化を行った。図 4.13 に Rietveld 精密化した計算値と実測値の比較を示す各試料とも Rietveld 精密化により求めたプロファイルの計算値 (calculated) と実測値 (observed) との残差 (residual) は小さく、結晶格子パラメタは十分に精密化出来ているとみなせる。

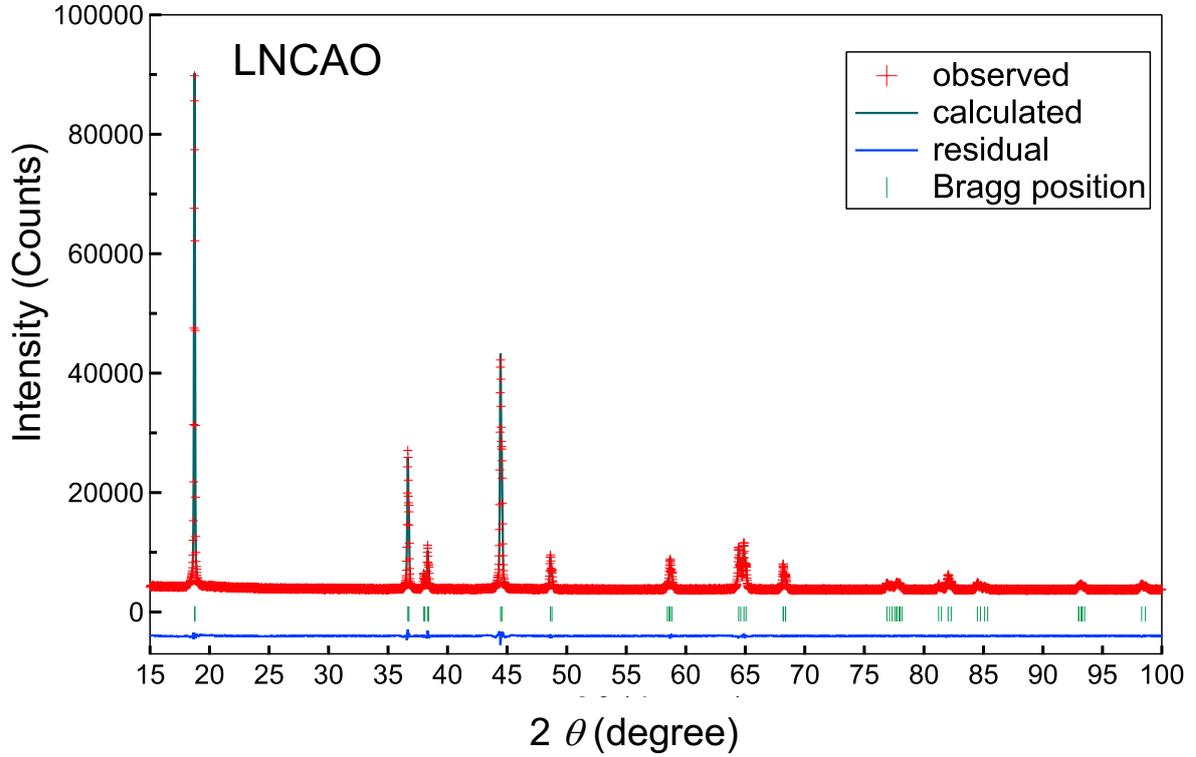


図 4.13: $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の Rietveld 精密化結果。Bragg position は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される回折角を示す。

表 4.4 に Rietveld 精密化により決定した格子定数、席占有率を示す。LNO に比べ、Co、Al 置換したサンプルは Li site 中の Ni の占有率が減少していた。

表 4.4: Rietveld 解析により算出した $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の格子定数と各元素の site 占有率。Wyckoff 位置表記では 3a、3b、6c site がそれぞれ Li、Ni、O site に対応している。

Samples	a (Å)	c (Å)	Z_{O}	$\text{Ni}_{\text{Li}(3a)}(\%)$	R_{wp}	R_e
LNO	2.8782(1)	14.20241(6)	0.24158(7)	1.96	2.523	1.940
LNCO	2.8730(3)	14.1851(13)	0.24100(7)	0.75	1.770	1.400
LNAO	2.8735(2)	14.22381(8)	0.24135(7)	1.82	2.465	1.878
LNMO	2.8798(3)	14.21851(14)	0.24133(9)	5.05	2.734	2.027
LNCAO	2.8751(3)	14.19930(14)	0.24128(9)	1.11	1.881	1.481
LNCMO	2.8753(2)	14.19830(8)	0.24160(7)	2.82	1.976	1.542
LNAMO	2.8754(2)	14.21702(9)	0.24168(10)	2.75	2.218	1.697

4.2.2 充放電容量特性

図 4.14 に各サンプルの初回充放電 (Q - V profile) 曲線を示す。LiNiO₂ では複数の plateau 領域が観察されたのに対し、Ni の一部を他元素で置換することで plateau 領域の減少が観察された。LNO、LNCO、LNAO、LNMO、LNCAO、LNCAO、LNCAO、LNCAO の 1st 放電容量はそれぞれ、238.2、233.3、213.1、206.4、227.1、231.3、217.9 mAh g⁻¹ であった。 Q - V profile から算出した dQ/dV 曲線を図 4.15 に示す。得られた dQ/dV 曲線は、大別して 3 つの酸化還元ピークを示した。低電位から高電位にかけて順に、hexagonal(H1) から monoclinic(M)、monoclinic(M) から hexagonal(H2)、hexagonal(H2) から hexagonal(H3) への相転移に対応したピークであると報告されている [65]。

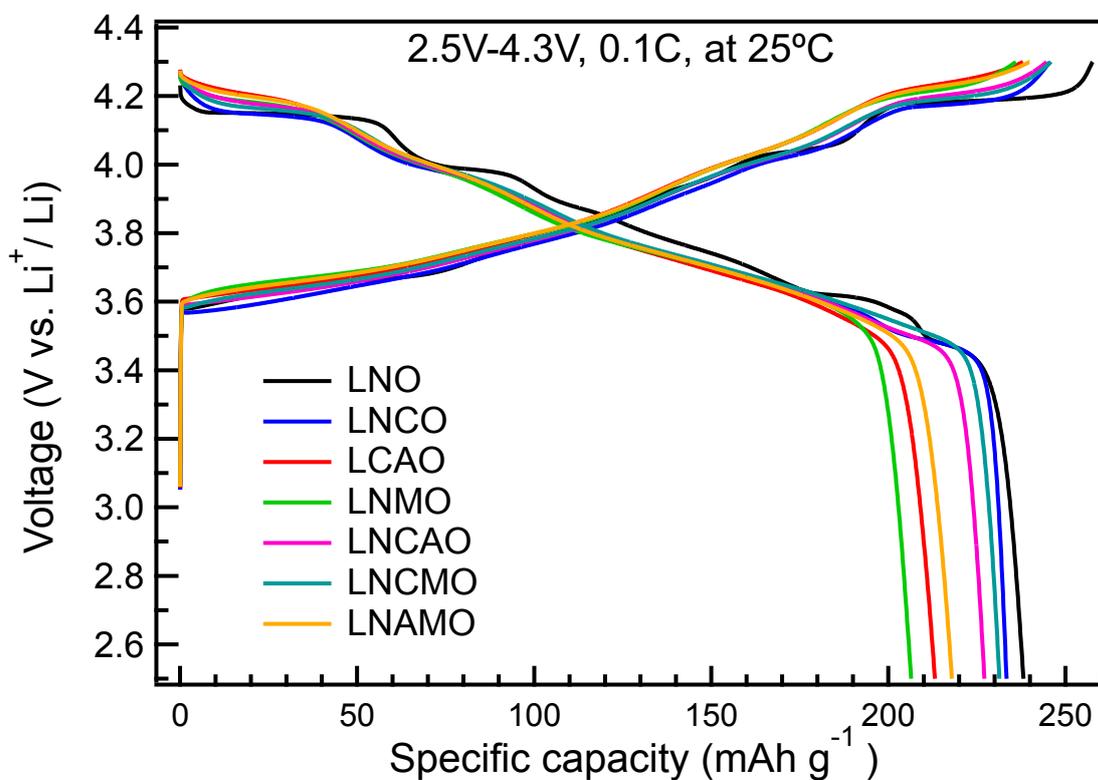


図 4.14: LiNi_{0.92}A_{0.04}B_{0.04}O₂ の初期充放電曲線 (Q - V profile)。

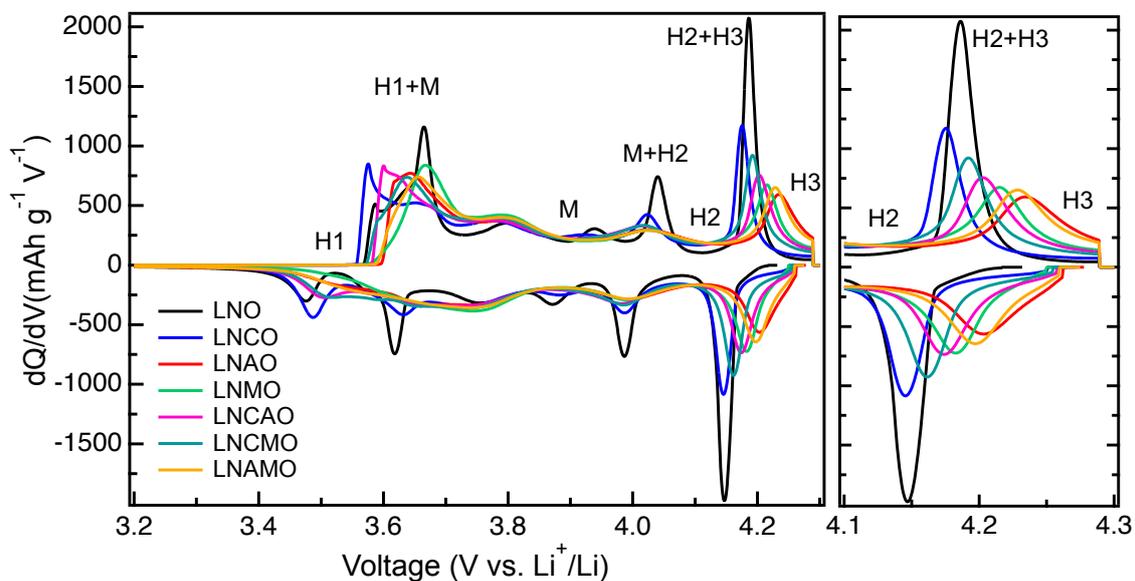


図 4.15: $Q - V$ 曲線から求めた dQ/dV 曲線。右のパネルは 4.1 ~ 4.3 V 領域を拡大した図である。

4.2.3 レート特性

0.1 から 10C の異なる放電レートで測定した rate capability 評価結果を図 4.16 に示す。C レートは満充電から満放電まで放電するのに要する時間 (1/C h) の指標であり、1C は 1 時間、0.1C は 10 時間、10C であれば 6 分で放電完了する電流値での放電を意味する。10C の高負荷レートでは、LNCMO、LNCAO、LNCO の Co を含む系が優れた放電容量を示し、続いて LNAO、LNMO、LNCAO の Al, Mn が含有される系、そして LNO が最も低い放電容量を示した。充放電反応の抵抗成分を評価するため、電荷移動抵抗 (Charge transfer resistance, R_{ct}) は EIS 測定、固体内拡散抵抗は GITT による Li⁺ 拡散係数 (D_{Li}) 評価を行った。レート試験前、試験後の SOC50% における EIS 測定結果を図 4.17(a), (b) にそれぞれ示す。試験前はいずれの試料もほぼ同スペクトル形状を示しており、円弧の直径に対応する R_{ct} に大きな差は確認されなかった。一方、レート試験 (30 cycle) 後の EIS スペクトルはサンプル組成によって明確な差が表れた。LNO はレート試験結果に対応するように大幅な抵抗上昇が確認された。LNO の Ni を他元素で置換した $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ においては、Al を含有する系 (LNAO、LNCAO、LNAO) では R_{ct} 増加が大幅に抑制されており、次いで LNMO、LNCMO、LNCO の順に R_{ct} は小さい結果であった。

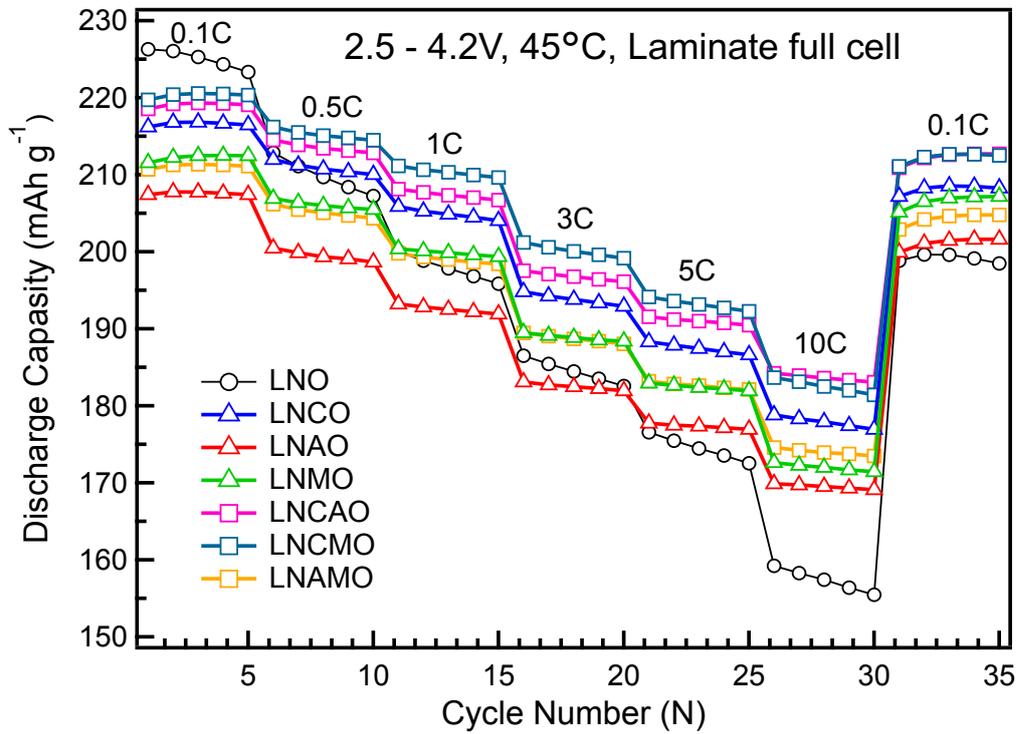


図 4.16: 0.1 ~ 10C レート、2.5 ~ 4.2V、45°C で測定したレート特性

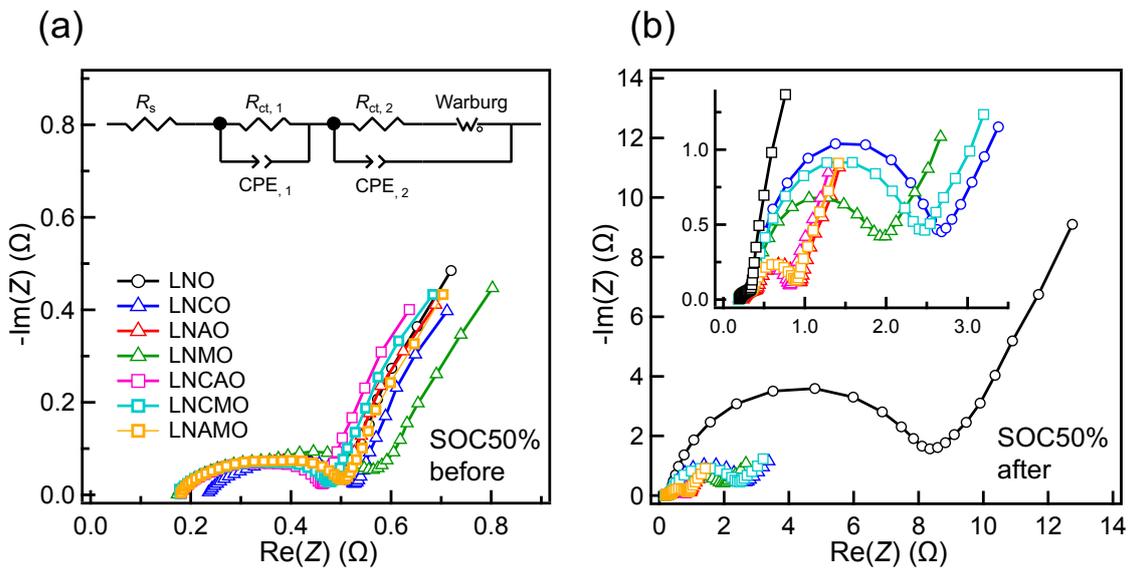


図 4.17: SOC50%における EIS スペクトル。(a) レート試験前の測定結果。図中に解析に用いた等価回路を示している。(b) レート試験後の測定結果。LNO は抵抗が大きく増加している。図中のインセットは LNO 以外の試料のスペクトルを拡大したものである。

D_{Li} は、25°C、2.5 ~ 4.3V の電圧範囲で GITT 測定を行い算出した。本試験条件のように十分に小さい電流値で測定する場合、 D_{Li} は、式 (4.3) で表される [39, 66]。

$$D_{\text{Li}} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_{\text{m}}V_{\text{M}}}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_{\text{s}}}{\Delta E_{\text{t}}} \right)^2 \quad (4.3)$$

n_{M} と V_{M} はそれぞれ、正極活物質のモル量 (mol) とモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) である。 S は Li^+ との反応面積、 τ はパルス定電流の通電時間である。 ΔE_{s} はパルス電流印加前後の Open circuit voltage (OCV) 変化量、 ΔE_{t} は通電中の Closed circuit voltage (CCV) の変化量から、オーミック抵抗による IR-drop を差し引いた値である。 D_{Li} と固体内 (Li) 濃度 x の関係を図 4.18 に示す。LNO では複数の特徴的な D_{Li} 減衰ピークが観察されたのに対し、他のサンプルでは $x \sim 0.8$ 近傍の小さなピークのみ確認された。 $x > 0.35$ の領域では、LNO を除いたサンプルはいずれもほぼ同等の D_{Li} を示したが、 $x \leq 0.35$ の高 Li 濃度組成では、 x の減少に伴う D_{Li} の減衰挙動はサンプル間で異なる挙動を示した。

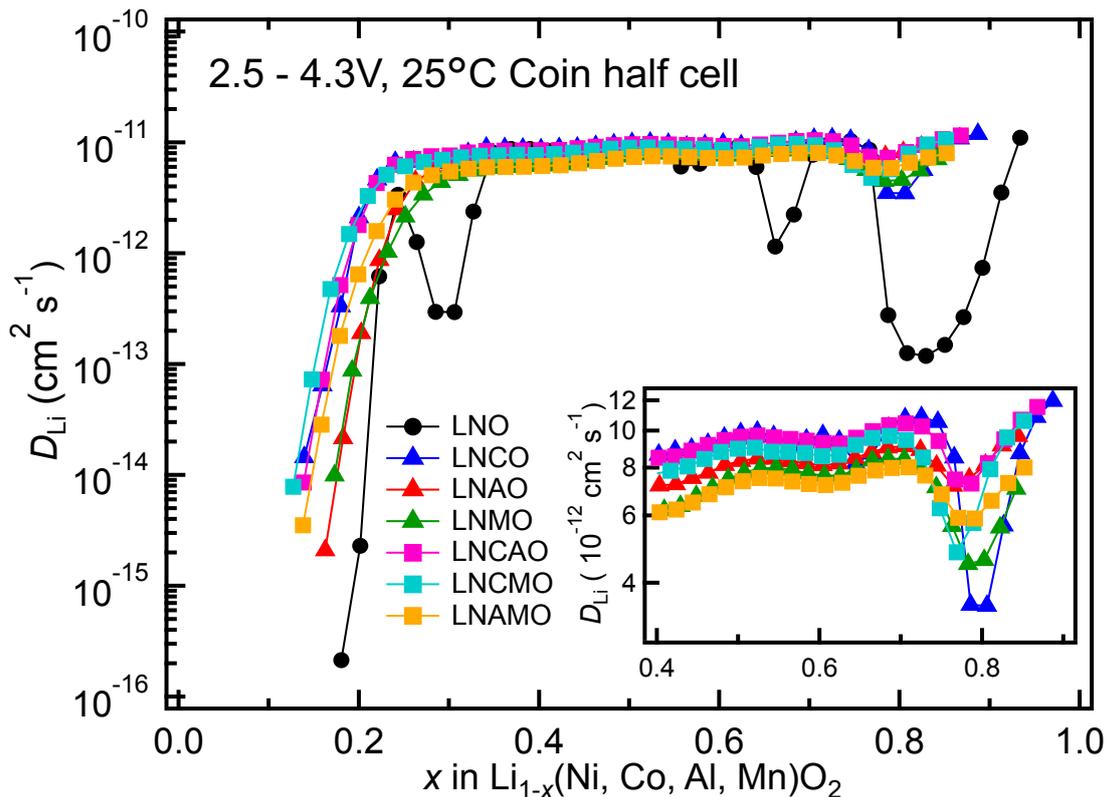


図 4.18: GITT により算出した $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の Li 濃度と Li 拡散係数の関係

GITT で求めた拡散係数について、 $x = 0.25 \sim 0.5$ の領域における活性化エネルギー

ギーを式 (4.4) に示す Arrhenius の式 [60] から算出した (図 4.19)。

$$D_{\text{Li}^+} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

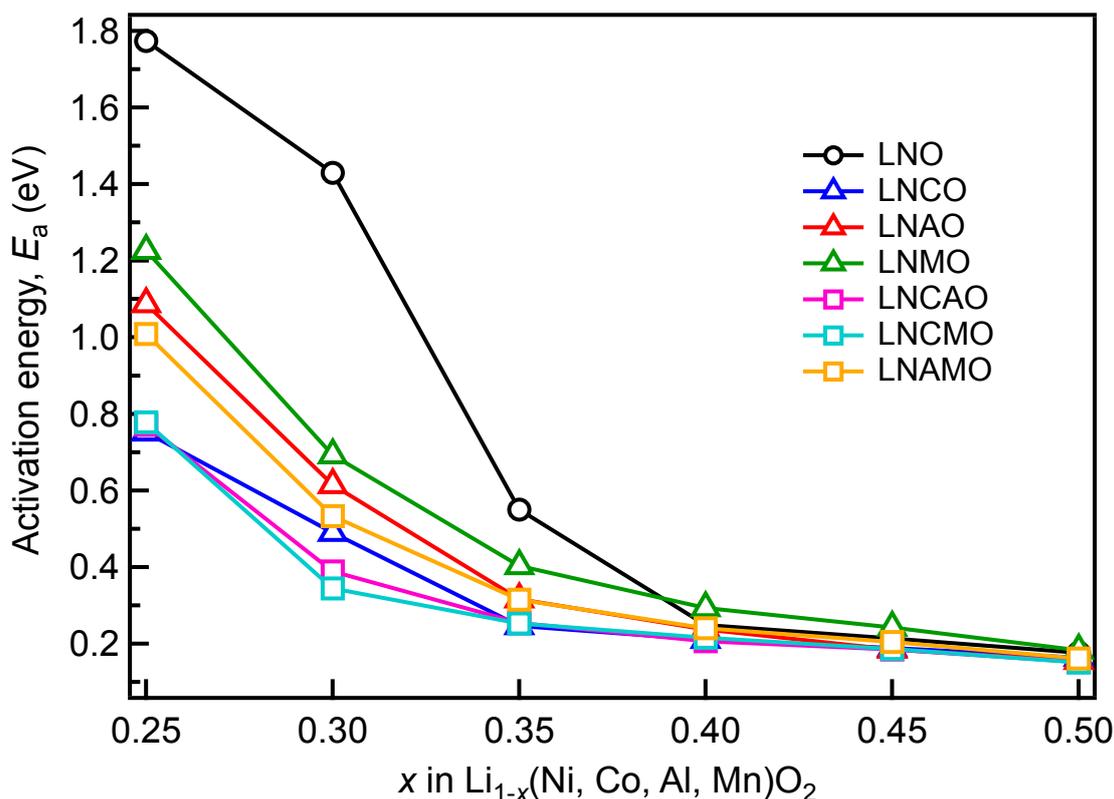


図 4.19: Arrhenius の式により算出した Li 濃度と活性化エネルギー E_a の関係

4.2.4 サイクル特性

$\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ のサイクル特性について、図 4.20(a),(b) にそれぞれ、放電容量とサイクル回数の関係、初回放電容量で規格化した容量維持率とサイクル回数の関係を示す。LiNiO₂ に対し、元素置換した LiNi_{0.92}A_{0.04}B_{0.04}O₂ はいずれも容量維持率が大きく改善する結果となった。Normalized discharged capacity retention に着目すると、容量維持率は LNAO、LNAMEO、LNCAO、LNMO、LNCMO、LNCO の順であった。

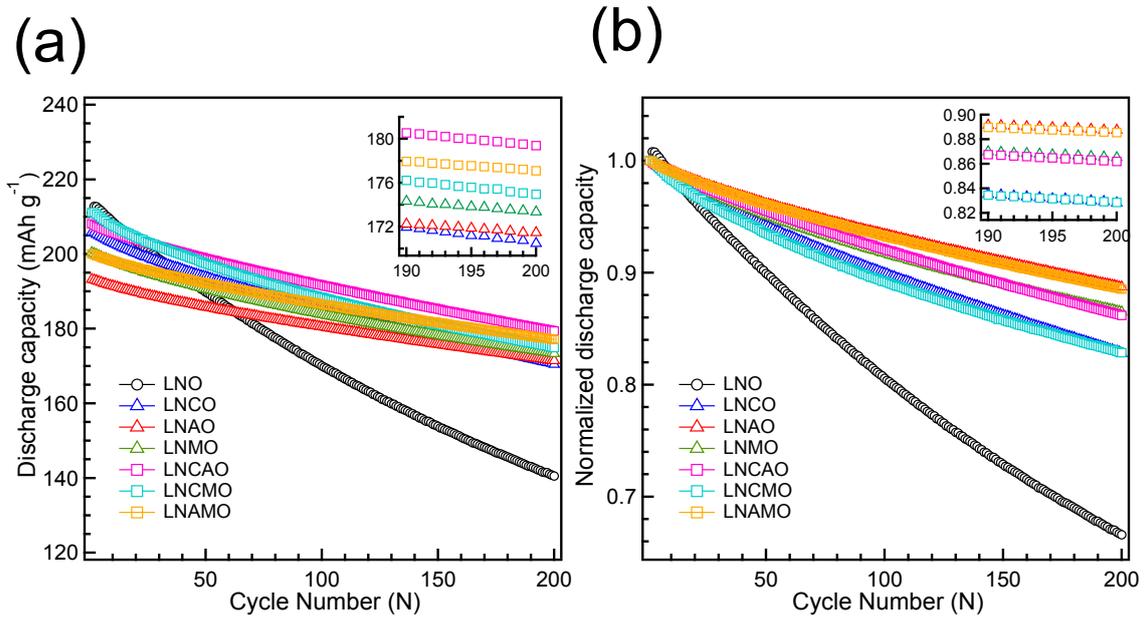


図 4.20: (a)1C レート、45°C 条件における放電容量推移。(b)1st 放電容量で規格化した容量維持率推移。

充放電サイクル前後の活物質粒子の断面 SEM 像を図 4.21 に示す。容量維持率が高い LNAO、LNAO、LNCAO、LNMO では、サイクル後のクラック生成が少ないのに対し、LNCMO、LNCO は多数のクラックが定性的ではあるが観察された。LNO はクラックは少ないものの、容量維持率が低いことからクラック以外の要因があると推定される。

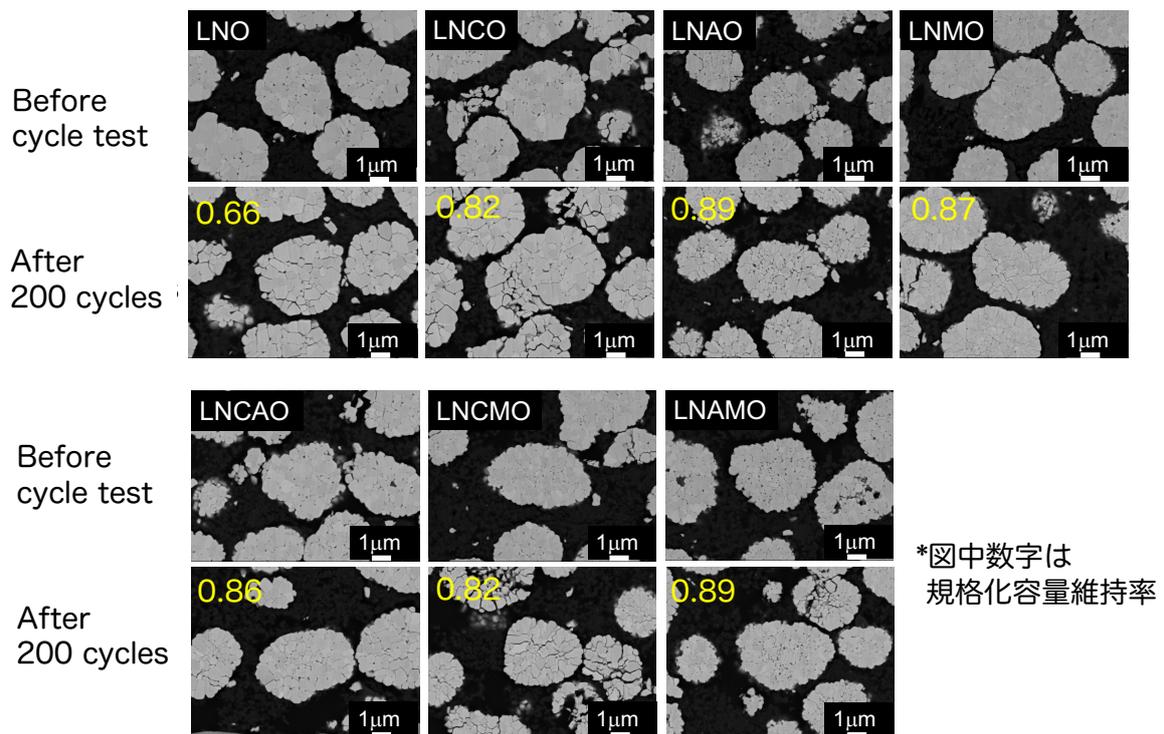


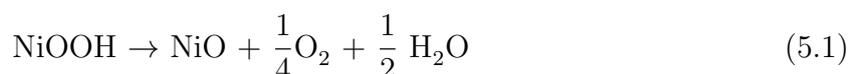
図 4.21: サイクル試験前後の正極電極の断面 SEM 像。図中の数字は 200 サイクル時点の容量維持率を示している。

第5章 考察

5.1 Ni-rich 材料の大気曝露劣化機序の考察

5.1.1 大気曝露による材料変質反応

Ni-rich 正極材料が大気中で如何なる化学反応で劣化をし、結果として電池特性の低下につながるのかを考察する。Sallis ら [67]、Cho ら [68] は、粒子表面が元の層状構造 ($R\bar{3}m$) から NiO 相 ($Fm\bar{3}m$) に変質し、その変質層の成長により電池特性が低下することを報告している。既報 [69, 68, 70, 71, 72] の HAADF 像観察結果と照合するとこの変質層は NiO であると考えられる。ただし、今回 HAADF-STEM 像により観測された粒子表面の変質相はいずれの試料でも確認されたが、その厚みは試料間で差は無かった。それにも関わらず電池特性は変化していることから、粒子表面の NiO 相生成とは異なる材料変質が示唆される。この材料変質の正体は、TGA 測定、KF 滴定、XRD 測定結果から推定出来る。TGA 測定の結果によると、大気曝露により 200-220°C、300-320°C での重量減少ピークが増加しており、この温度領域で熱分解する物質の生成を示唆している。今回の測定結果は Fu ら [73] の報告した NiOOH の熱分解ピーク (図 5.1) と類似している。80-140°C、220-440°C、440-480°C のピークはそれぞれ、吸着した H₂O の脱離、式 (5.1) の分解反応、昇温中に一部生成した NiO₂ の分解反応と彼らは報告している。この結果を参照すると、大気曝露により生成した物質は NiOOH である可能性が考えられる。



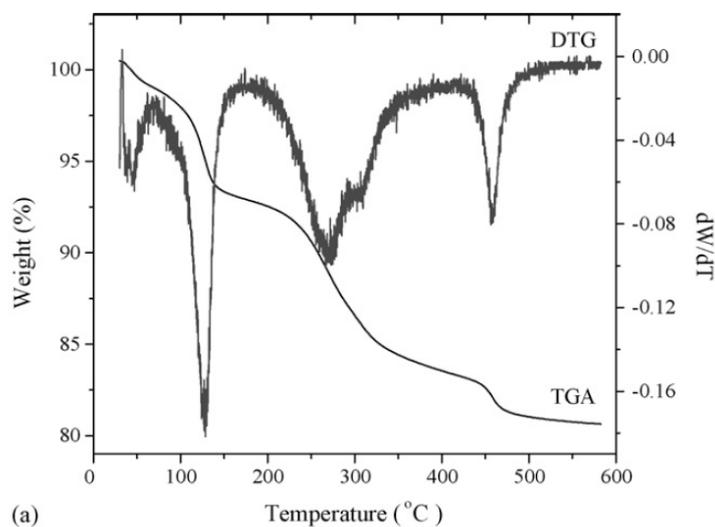


図 5.1: Gu らが測定した γ -NiOOH の TGA 曲線。文献 [73] より転載。

図 5.2 に LiNiO_2 、および NiOOH の結晶構造を示す。空間群こそ異なるものの、いずれも c 軸方向に繰り返し現れる Ni-O 層間に Li、あるいは H が格納された層状構造であることが分かる。 LiNiO_2 の Li が H に置換することで NiOH_2 、あるいは NiOOH に変化することは想像に難くない。

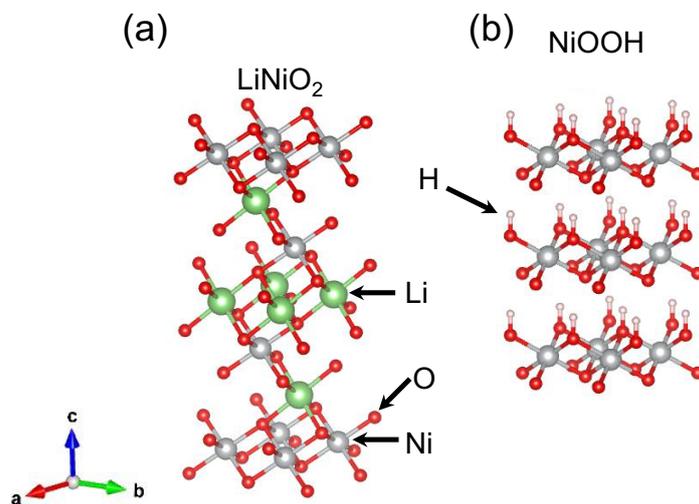
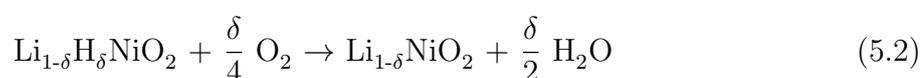


図 5.2: (a) $\text{LiNiO}_2(R\bar{3}m)$ 、(b) $\text{NiOOH}(P3m1)$ の結晶構造。

前述の TGA 測定 の 考 察 に よ り、大 気 曝 露 に よ る Li と H の カ チ オ ン 交 換 を 仮 説 立 て た。

しかしながら、TGA 測定は温度と重量変化の対応を評価可能であるものの、反応物質の同定や定量分析を高精度に行うのは困難であり、仮説の裏付けには不十分である。具体的には、NiOOH の分解ピーク以外にも活物質粒子に吸着した H₂O、CO₂ などの脱離が TG ピークに加算されるが、重量減少に対するそれぞれの寄与度を判別することはできない。また本研究で使用した熱分析装置は、加熱昇温に伴い測定セル内の密度 (浮力) や熱対流の変化により天秤の指示値がふらつく (ドラフト) ため、重量変化測定値の精度が低いという課題があった。これら課題を解決するため、式 (5.1) の反応により生成する H₂O 量を KF 滴定法により直接定量し、NiOOH の存在量、すなわち H⁺ 交換量を算出する方法を考案した。本手法の特徴は、粒子表面に存在する吸着水由来の H₂O と、NiOOH の分解反応に由来する H₂O 量を切り分けて評価するため、120°C、および 300°C の 2 条件で滴定を実施することにある。120°C 条件での滴定では試料に吸着した H₂O のみが、300°C 条件では吸着した H₂O と NiOOH の分解により発生する H₂O の和が滴定により検出される。よって、300°C、120°C の滴定結果の差分を取ることで、NiOOH の分解由来の H₂O 量を評価することが出来る。今回の測定結果では KF300°C-KF120°C の水分率が曝露時間と共に増加する傾向を示しており、NiOOH の増加を示唆する結果となっている。KF 測定時の加熱により式 (5.2) に示す H⁺ 脱離反応が生じると仮定すると、LiNiO₂ に含有される H⁺ の量は、HNiO₂ 由来の水分発生量 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\Delta \text{KF}300^\circ\text{C} - \text{KF}120^\circ\text{C}$) を用いて、式 (5.3) と求められる。これにより、LNO_0 h、LNO_9 h、LNO_25 h、LNO_49 h の H⁺ 量はそれぞれ、0.08、0.28、0.40、0.51at% と見積もられた。NiOOH の重量%に換算すると、0.07–0.47wt% となる。



$$\frac{\delta}{2} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{LiNiO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.3)$$

TGA、KF 滴定の結果から大気曝露による NiOOH の生成が示唆された。しかしながら大気曝露前後の XRD チャートを比較した所、新たなピークは検出されなかった。これは、LiNiO₂ と NiOOH の結晶構造が似通っていること、NiOOH の生成量が少ないことが原因として考えられる。一般の実験室 XRD におけるバルク材料中の微量結晶相の定量検出下限は 0.5–1wt% と言われており [74]、先の KF 滴定により推定した NiOOH の存在量は検出下限を下回っている。さらに言えば、電子数 1 である H は X 線散乱強度が非常に小さいため、XRD により H を直接検出するのは困難である。一方で、LiNiO₂ の *c* 軸格子定数は大気曝露時間に対応して減少していくことが Rietveld 解析により示された。実験的に結晶中の H の存在を直接観測することは難しいが、Li⁺/H⁺ 交換の効果で *c* 軸格子定数が収縮するという結果は観測可能である。そこで、Li/H 交換した結晶構造モデルの第一原理 DFT 計算を実施し、*c* 軸格子定数変化が実験結果を再現するか検証した。構造最適化して得られた *c* 軸格子定数は、H 交換により収縮するという結果を示しており、実験結果を再現する結果となった。これらの第一原理計算、および実験の結果から、大気曝露に

よる活物質変質の正体は LiNiO_2 中の Li と大気中の H_2O 由来の H のカチオン交換に伴う NiOOH の生成であると考えられる。

5.1.2 Li^+/H^+ 交換による電池特性低下機序

大気曝露により Li^+/H^+ 交換が進行し活物質が変質するという仮説を論じた。本節では、大気曝露による電気化学特性変化と、 Li^+/H^+ 交換の関係性を考察する。放電レートを変更して測定したレート測定では、大気曝露時間の長い試料ほど高レート時に容量が低下する結果であった。 Li イオン二次電池の動作原理から、放電容量とは外部から通電した電流に応答して実際に正極-負極間を移動し、酸化還元反応した Li^+ イオンの量である。放電レートの増加による放電容量の減少とは、印加した電気エネルギーが電気抵抗を介した熱エネルギーへの変換により損失していることを意味する。すなわち、 Li^+/H^+ 交換による電気化学抵抗の増加が示唆される。異なる LiNiO_2 バルク中の Li 濃度、温度で測定した EIS スペクトル結果は、 LiNiO_2 中の Li^+/H^+ 交換は、 LiNiO_2 バルク中の Li 濃度が多いほど、また動作温度が低温であるほど、電気化学的な Li^+ 挿入脱離反応の抵抗が増加することを意味している。低温域における抵抗増加は Li^+ 拡散速度の低下に起因するとの報告 [75, 76, 58] や、バルク中 Li 濃度と Li^+ 拡散係数の関係についての報告 [77, 78] がなされており、 Li^+ 拡散速度の低下が抵抗増加の要因であると考えられる。実際に、EIS 測定結果から求めた Li^+ 拡散係数は大気曝露時間の増加に伴い減少する結果を示しており、この仮説を支持している。さて、 Li^+ 拡散係数の低下とレート特性の低下は実験事実から紐づけることが出来たが、 Li^+ 拡散係数の低下が果たして本当に Li^+/H^+ 交換現象に由来するものであるかは明らかではない。前述の通り実験的に H の位置を特定することは困難であるため、 Li^+/H^+ 交換構造における Li^+ 拡散の障壁エネルギーを CI-NEB 法により計算し、実験により求めた活性化エネルギーとの対応を評価した。その結果、CI-NEB 計算結果においても実験結果と同様に LiNiO_2 中の Li^+ 濃度の増加、 H^+ 含有量の増加それぞれで障壁エネルギーが増加しており、 Li^+/H^+ 交換による Li^+ 拡散係数の低下を裏付ける結果が得られた。

構造緩和計算後の LiNiO_2 、 $\text{Li}_{0.963}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ について、 Li layer に存在する H 原子に注目すると、 H 原子に近接する O 原子が H に引き寄せられていることがわかる (図??)。 NiOOH の結晶構造について、 NiO_2 slab と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ slab とが hydrogen bond を介して交互に積層すると報告されており [79, 80, 81, 82]、 Li layer 中に存在する H 原子は上下の NiO_2 slab に対して hydrogen bond による引力作用をもたらす、その結果 Li layer の層厚が減少したと考えられる。また、 Li -layer 層厚が減少すると活性化エネルギーが増加することが知られており [64]、 Li^+/H^+ cation 交換による活性化エネルギーの増加の原因であると推定される。

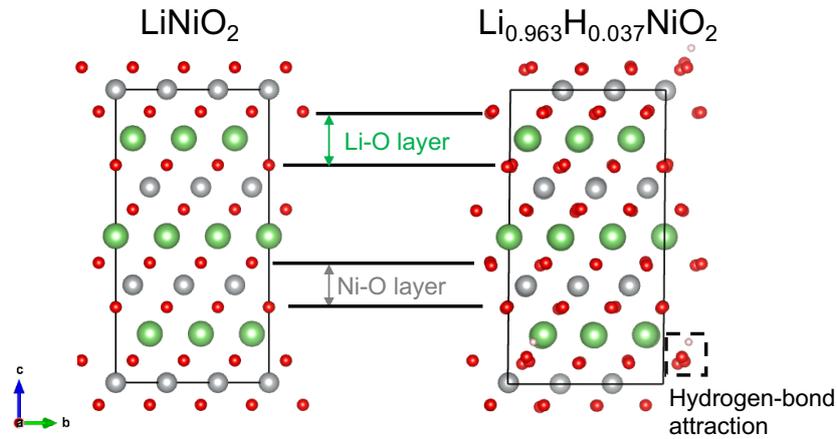


図 5.3: LiNiO_2 、 $\text{Li}_{0.963}\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ の構造緩和計算後の結晶構造

Li_xNiO_2 、および $\text{Li}_x\text{H}_{0.037}\text{NiO}_2$ 中の Li 濃度に対する格子定数、Li-O layer 層厚、Ni-O layer 層厚の変化を求めるため、Li を 27 個含む supercell から Li を 1 つずつ逐次的に脱離させた構造緩和計算を行い、格子定数、Li layer 層厚、Ni layer 層厚をそれぞれ求めた結果を図 5.4 に示す。 Li_xNiO_2 は $\text{Li}_x\text{H}_y\text{NiO}_2$ に比べ $w_x=0.4-1.0$ 、すなわち固体内 Li 濃度が大きい領域で c 軸格子定数が大きくなる傾向が確認された (図 5.3(a))。さらに、 c 軸格子定数を Li layer と Ni layer に分解して比較すると、 Li^+/H^+ cation 交換により Li layer の層厚が収縮していることが分かる (図 5.4(b),(c))。これらの結果をまとめると、Ni-rich 正極活物質の大気曝露による電気化学特性の低下は、 Li^+/H^+ cation 交換により Li の拡散パスである Li layer に H が侵入し、H-O の水素結合により Li layer 層が収縮することが原因であると考察される。

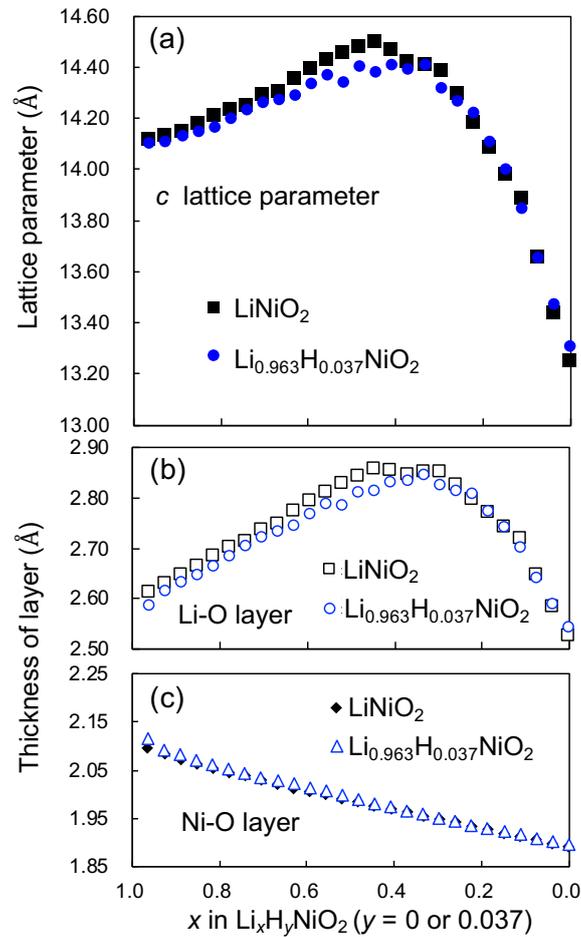


図 5.4: $\text{Li}_x\text{H}_y\text{NiO}_2$ の Li 濃度と c 軸格子定数の関係 (a)。 (b), (c) のパネルはそれぞれ、Li layer1 層分、Ni layer1 層分の Li 脱離量に対する層厚変化を示している。

5.2 Ni-rich 材料の置換元素種 (Co、Al、Mn) と結晶構造への影響

本研究で目的とする“Ni-rich 材料の Ni を Co、Al、Mn で置換した効果”を正しく検証するためには、 LiNiO_2 の結晶構造における Ni の位置 (3b site) を Co、Al、Mn で均一に置換されていなければならない。さらに、可能な限り活物質の粒度分布を揃え、電気化学評価に形状因子の差が生じないようにする必要がある。表面 SEM 観察、および粒度分布の結果は試料間に形状因子の差がほぼ無いことを示している。また、断面 SEM-EDS の結果は置換元素種が粒子内で均一に分布していることを示しており、マクロ的な視点で Ni が等しく置換されていると考えられる。さらに、Rietveld 精密化結果は置換元素種が 3b site に存在することを示しており、ミクロ的な視点においても Ni を置換していることを

示唆している。これらの結果から、合成した材料は研究目的を検証するための必要条件を満たしており、種々の実験により観測される物性、特性差は置換元素種の影響であると考えられる。

本来 Li が存在するべき 3a site に Ni が配置する現象は、カチオンミキシングと呼ばれている。これは、 Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$)、 Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$) はイオン半径が近いいため、容易にその位置を交換し得るためと報告されている [83] (イオン半径はシャノンのイオン半径を引用した [84])。特に正極活物質はその焼成過程で 700°C 以上と原子の熱的振動が大きく温度領域を経由するため、合成時にカチオンミキシングが起こりやすい。各試料における 3a site の Ni の占有率に着目すると、Co、Al 置換系では減少傾向、Mn 置換系では増加傾向が見られる。Mn 置換による効果については、 Mn_4^+ の電荷補償により Ni^{3+} が Ni^{2+} へと価数が減少するためであると報告されている [85]。カチオンミキシングは充放電容量の低下の一因となると報告されており [86, 87, 88]、カチオンミキシングを抑制することが望ましい。本実験結果からは、Co や Al を置換元素として選択することで、カチオンミキシングの少ない材料設計が可能であると考えられる。

5.3 充放電曲線の固体物性、熱力学的解釈

充放電の (重量) 比容量は LIB のエネルギー密度に直結する特性であり、LIB 設計の上で最も基本的かつ重要な特性である。特に車載用やモバイル用途など、電池の体積、もしくは重量に制約がある場合は高いエネルギー密度が要求される。Ni-rich 正極材料は高い比容量を特徴とするため、元素置換をしても出来るだけ高い比容量を有することが望ましい。容量を電圧で微分した $dQdV^{-1}$ 曲線から置換元素の比容量への効果を考察する。 $dQdV^{-1}$ 曲線から読み取れる情報は、酸化還元ピークが現れる電圧と、その大きさの 2 つに大別される。比容量に直結するのは後者であり、ピーク面積和が大きいほど比容量が大きいことを意味する。LNO や、Co を系に含む LNCO、LNCAO、LNCMO では、H1+M、H2+H3 のピーク強度が大きいいため、この電圧領域で酸化還元反応が活発に進むと考えられる。

$dQdV^{-1}$ のピーク挙動で比容量が異なることが分かった。続いて興味を持たれるのは、観測される酸化還元ピークがどのような物理現象を意味しているか、である。 $dQdV^{-1}$ という形式を見て分かるように、ピークとして観測される条件は、A) 微小な電圧変化で大きな容量変化が起こる (dQ が大きい) 場合、B) 容量変化中に電圧がほぼ変化しない (dV が小さい) 場合、の 2 種類に大別される。一見同じように見えるが、これらは異なる物理現象に由来すると考えられる。A) は平衡論的な酸化還元を意味しており、ある固体バルク単相がどの電圧 (エネルギー準位) で酸化還元をするかという情報である。一方で B) は、二相共存状態となる場合に電圧が一定となる現象 [89] を反映したものであり、相転移過程において観測されるピークである。近年の先行研究の大多数 [90, 91, 92, 93] では $dQdV^{-1}$ ピークについて、B) の二相共存、相転移によるピークであると言及しており、相転移で

生じると考えられる相に由来して H1+M、M+H2、H2+H3 とそれぞれのピークを慣例的に呼称している。しかしながら、この解釈では固体のバンド構造に起因する平衡論的な酸化還元を無視しており、置換元素による比容量の変化を二相共存状態の差のみで議論することとなる。そこで、本研究では、单相の平衡論的な酸化還元ピークと、二相共存によるピークとを切り分けて考察するため、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ のフェルミ準位近傍の価電子帯の状態密度 (density of states; DOS) を計算し、 $dQdV^{-1}$ との比較を行った。 $dQdV^{-1}$ は微小電圧領域における酸化還元反応電子数を意味する物理量であるので、DOS と式 (5.4) の関係にある [94, 95, 96]。

$$\frac{dQ}{dV} = q \frac{dn}{d\mu} \frac{d\mu}{dV} \propto D_s(E_F) \quad (5.4)$$

ここで、 q は電荷、 n は反応キャリア数、 μ は化学ポテンシャル、 $D_s = dn/d\mu$ はフェルミ準位の状態密度である。図 5.5 は各試料の (a) 実測した $dQdV^{-1}$ 、(b) DFT 計算で得られた Total DOS と Projected DOS を示しており、上下のパネルは各試料の対応関係となっている。図中の破線はそれぞれ、 $dQdV^{-1}$ では酸化、還元 1st peak の半波電位、DOS ではフェルミ準位を示している。溶液系の電気化学では半波電位と酸化還元平衡電位が一致することが知られており [97, 98]、ここではそれに倣って半波電位をフェルミ準位に対応する平衡電位であると見做した。LNO を除いたサンプルでは 4.2V 近傍の H2+H3 ピークを除き、 $dQdV^{-1}$ と DOS のスペクトルは定性的に良い一致を示した。この結果は、Co、Al、Mn 置換したサンプルにおける H1+M(3.6 ~ 3.7V)、M+H2(4.0 ~ 4.1V) ピークは、構造相転移による寄与は小さく、活物質のバンド構造を反映した酸化還元反応の寄与が大きいことを示唆している。一方、H2+H3 のピークはいずれのサンプルにおいても DOS のスペクトル以上に大きなピークを示しており、相転移による効果が大きいと考えられる。LNO では $dQdV^{-1}$ は DOS のスペクトルを反映した形となっておらず、 $dQdV^{-1}$ ピークはいずれも相転移による寄与が大きいと考えられる。Total DOS に対する各元素の Projected DOS から、3.4 ~ 3.6V の電圧領域での $\text{LiNi}_{0.92}\text{A}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ の酸化還元反応はほぼ Ni-3d の寄与によるものと考えられる。さらに、LNO、LNCO では O-2p 軌道のピークが僅かに見られることから、Ni-3d と O-2p 軌道の混成が示唆された。このことから、LNO、LNCO の大きな比容量の一因として、混成した O-2p の Redox の寄与が考えられる。また、4.1 ~ 4.3V の充電末期の H2 相から H3 相への相転移は結晶格子体積が変化が著しい領域であることから、応力による粒子割れの要因になると報告されており [99]、H2+H3 ピークは高電圧側にシフト、またはピーク強度が小さくなるほどサイクル特性の観点で望ましい。Al、Mn で置換した LNAO、LNMO、LNAMO では H2+H3 ピークの高電圧側へのシフト、ピーク強度の減衰が顕著に観測され、相転移が小さいことが示唆される。

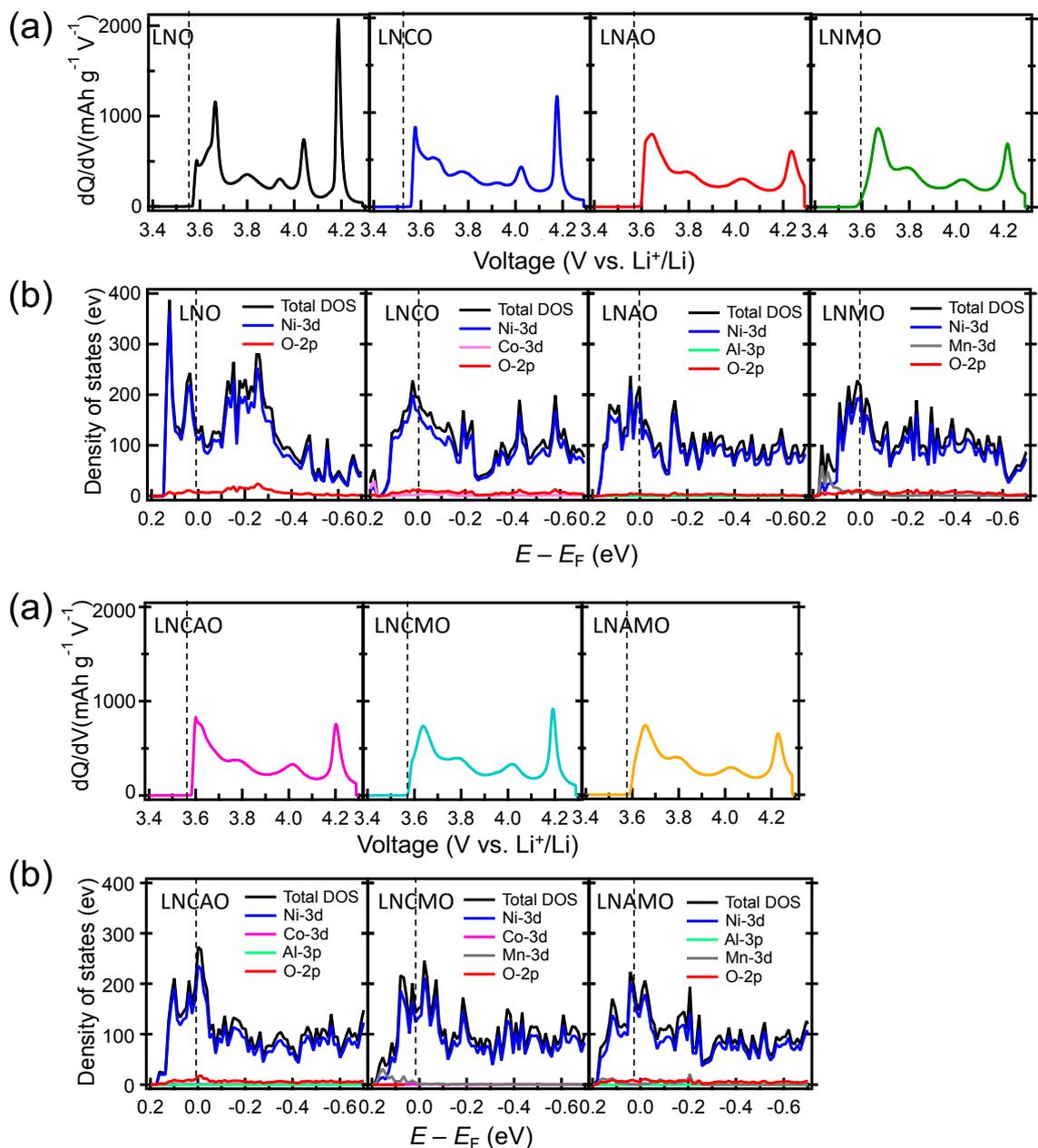


図 5.5: (a) 各サンプルの充電 dQ / dV^{-1} 曲線。破線は充放電前の平衡電位に最も近い酸化還元ピークの半波電位を示す。(b) DFT 計算で求めた Total DOS と Partial DOS。破線はフェルミ準位の位置を示している。

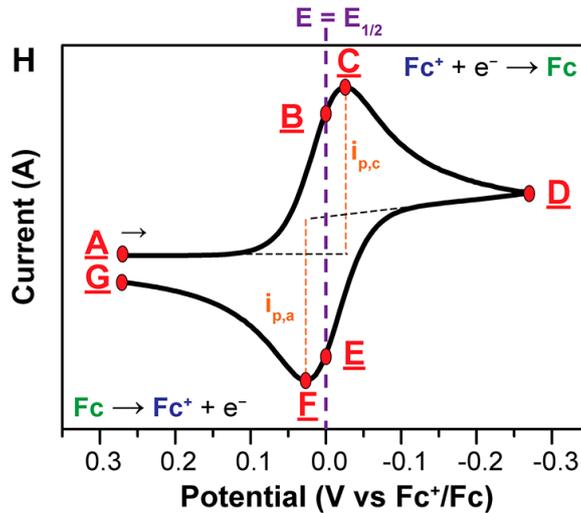


図 5.6: dQ / dV^{-1} 曲線 (Cyclic Voltammetry) 曲線の半波電位の模式図。フェロセニウムをフェロセンに還元する測定例を文献 [97] から転載した。

5.4 元素置換によるレート特性変化

10C の高負荷レートでは、LNCMO、LNCAO、LNCO といった Co を含む系が優れた放電容量を示し、続いて LNAMEO、LNMO、LNAO の Al、Mn が含有される系、最も容量が小さいのは LNO という結果であった。レート特性は電荷移動抵抗、拡散抵抗などの抵抗により決定付けられる。レート試験前後の EIS 測定結果では、電荷移動抵抗を意味する円弧の直径は初期はサンプル間でほぼ変わらないが試験後は LNAO、LNCAO、LNAMEO といった Al を含む系で抵抗増加が抑制される結果であった。しかしながら、Al を含む系は必ずしも 10C レートの容量が良いわけではないことから、レート特性を支配する抵抗は拡散抵抗であると考えられる。GITT 測定により求めた各試料の固体内 Li 濃度と Li^+ 拡散係数との関係では、 $x > 0.35$ の領域では、LNO を除いたサンプルはいずれもほぼ同等の D_{Li} を示したが、 $x \leq 0.35$ の高 Li 濃度組成 (放電末期) では、Li 濃度の増加に伴う D_{Li} の減衰挙動はサンプル間で異なる挙動を示した。Co が含有される系では高 Li 濃度領域での拡散係数低下が抑制されており、このことがレート特性の向上に寄与していると考えられる。また、LNO では複数の特徴的な D_{Li} 減衰ピークが観察されたのに対し、他サンプルでは $x \sim 0.8$ 近傍の小さなピークのみ確認された。先の dQ / dV^{-1} と DOS の議論では、LNO のみ構造相転移による二相共存領域が多く生じている可能性を述べた。 $x = 0.3, 0.65, 0.8$ 近傍に見られる D_{Li} の特徴的な減衰ピークはそれぞれ、H1+M、M+H2、H3+H3 の相転移ピークに対応すると考えると、相転移中は固体内 Li の拡散が阻害されることを示唆しており、LNO の非常に低いレート特性と整合する。

$x > 0.40$ の領域ではサンプル間の活性化エネルギーはほぼ同じ値を示したが、それよ

りも高い Li 濃度領域では、Co, Al, Mn, Ni の順に活性化エネルギーの増大が確認され、レート特性の序列と合致している。この活性化エネルギーの振る舞いは元素置換による効果であると考え、置換元素種による Li^+ 拡散の障壁エネルギーの変化を CI-NEB 法により算出した。 Li^+ 拡散現象を CI-NEB モデルに落とし込む上で、3つの要素を考慮した。(図 5.7)。1つ目は Li^+ 拡散拡散経路に近接する Metal 元素種である。拡散障壁エネルギーは、Li-Me のカチオン同士のクーロン反発に影響を受けるとされることから [64]、置換する Me 元素種と拡散 Li^+ キャリアの関係を評価した。2つ目は、 Li^+ 拡散経路の幅を意味する Li-O slab 層厚である。Li-O slab 層厚は Li 挿入脱離反応に伴い変化し、高 Li 濃度領域では狭くなり障壁エネルギーの増加をもたらす [100]。3つ目は、Li が hopping 可能な空孔数である。Li 濃度が低い領域では、Li サイトの空孔が十分にあるため、拡散する Li 原子の遷移サイトは 2 つ以上ある (di-vacancies) の hopping 経路を取ることが出来る。一方、放電反応が進み Li サイトが Li で占有されていくと、拡散する Li 原子の遷移サイトが 1 つ (mono-vacancy) の hopping 経路が支配的となる。Li が偏りなく均等に占有されていくと仮定すると、Li 濃度 16 ~ 32% の領域で mono-vacancy が発生する。これは GITT 測定で拡散係数が大きく低下した領域と対応する。

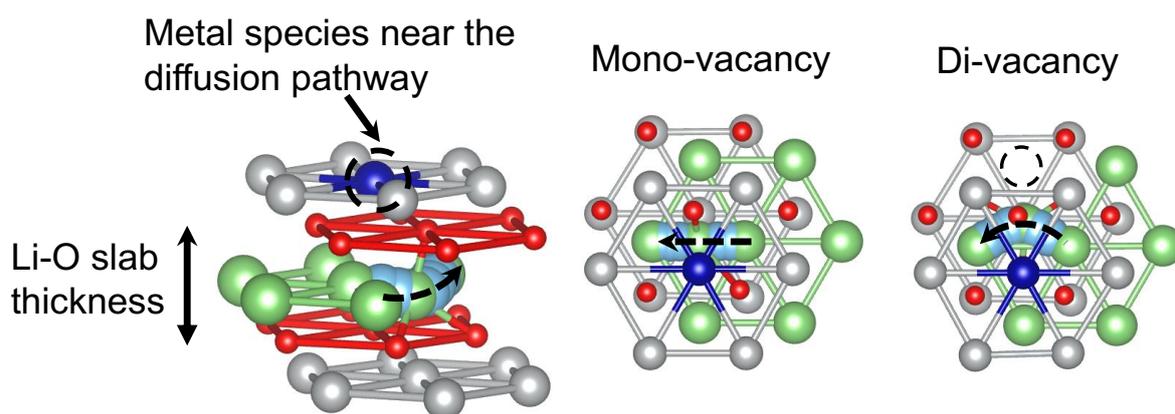


図 5.7: (CI-NEB 計算に適用した、Me species、Li-O slab thickness、number of vacancies の概念図

CI-NEB 計算の結果を図 5.8 に示す。mono-vacancy、di-vacancies のいずれの hopping 経路の場合でも、Co が近接する場合に最も障壁エネルギーが小さくなり、次いで Ni、Al、Mn の順に活性化エネルギーが増加する結果となった。Ni のみ、実験で得られた活性化エネルギーの傾向と一致しない結果となったが、これは、CI-NEB 計算では構造相転移のない单相セル内での拡散をシミュレートしているのに対し、実際の LiNiO_2 では高 Li 濃度領域における構造相転移が生じていることが原因であると考えられる。これらの結果から、Li 拡散経路に近接する置換元素によって活性化エネルギーが変化し、その結果としてレート特性に差が現れたと推察された。

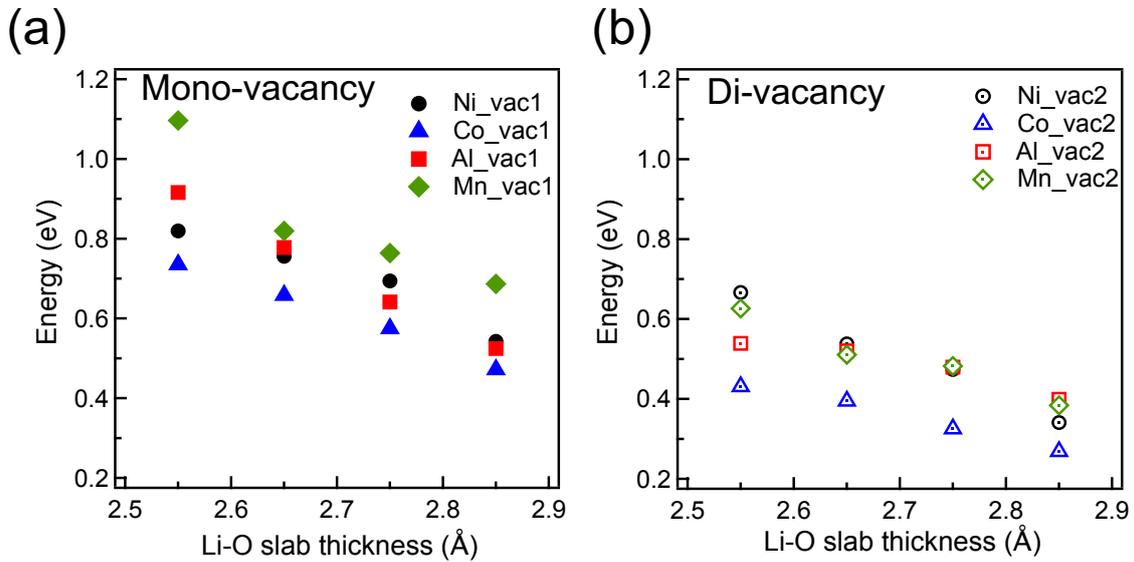


図 5.8: Li-O slab 長、Metal species と活性化エネルギーの関係 ((a):mono-vacancy, (b)di-vacancies)。Li-O slab の短い領域は放電状態、長い領域は充電状態に対応している。

5.5 サイクル特性と置換元素の関係

サイクル試験の結果から、容量維持率とサイクル後の粒子の割れに定性的な相関が見受けられた。充放電サイクルに伴う粒子割れは、Li 挿入脱離反応に伴う結晶格子変化に起因すると報告されている [101]。置換元素と充放電中の結晶格子変化を評価するため、非破壊で充放電中のセルを評価するオペランド XRD 測定を行った。図 5.9 に LNCAO のオペランド XRD 測定結果を示す。充放電に伴いスペクトルは変化しており、SOC(固体内 Li 濃度に対応) と結晶格子パラメタが紐づけられている。また、SOC80%以上では H2、H3 相の共存によるピークの分裂が確認され、前節までに議論した相転移が XRD 測定でも観測されている。

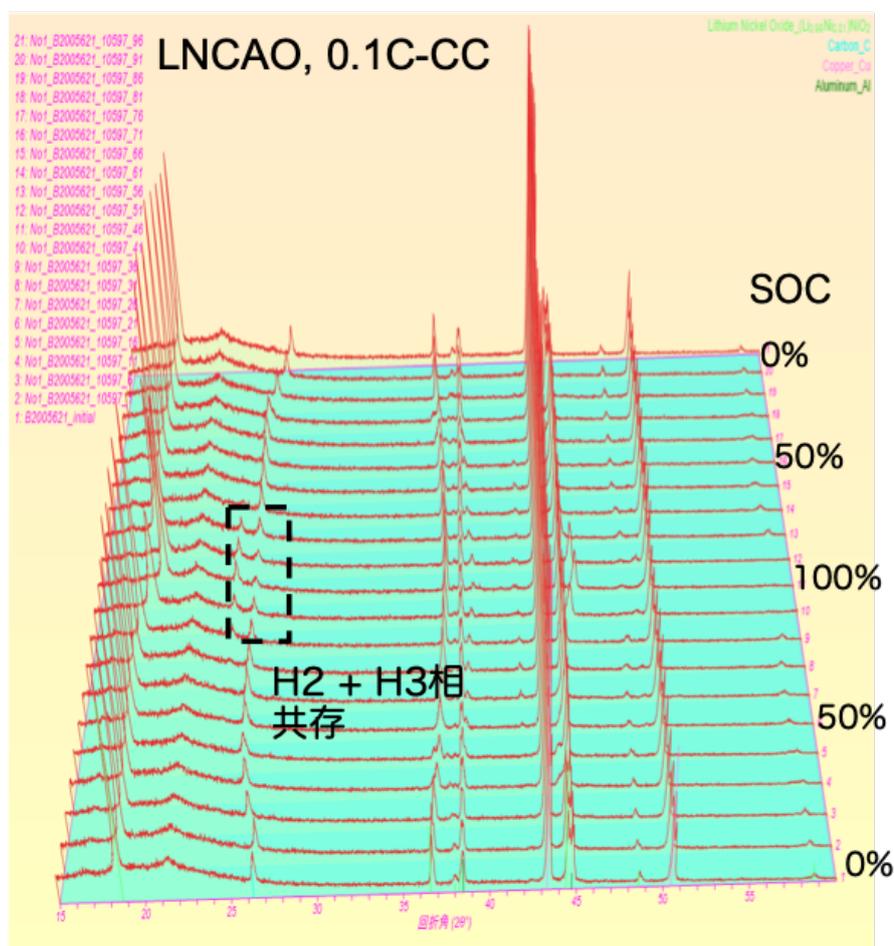


図 5.9: LNCAO におけるオペランド XRD 測定結果。放電状態 (SOC0%) から充電状態 (SOC100%) に充電し、再度放電状態に戻しながら測定した。

得られた XRD プロファイルを用いて Rietveld 解析により算出した充放電中の格子パラメータ変化を図 5.10 に示す。粒子のクラック生成に影響すると考えられる格子体積は、いずれの試料も充電による Li 脱離に伴い収縮していくことが分かった。また、置換元素種によって異なる体積変化挙動を示している。本試験の SOC0–100% に相当する Li 脱離量 $0.15 \leq x \leq 0.85$ の領域における、格子体積の最小/最大変化率を図 5.11 に示す。各試料の体積変化率の序列は容量維持率に対応した値となっており、元素置換により結晶格子体積変化が抑制されたことで容量維持率が向上したと考えられる。LNO の体積変化率が 8.2% に対し、LNAO、LNMO は 4.7%、4.4%、LNCO で 7.5% であり、Al、Mn の体積変化抑制効果が示唆された。さらに、Al は充放電サイクルによる R_{ct} 増加を抑制する効果もあることから、Al 置換はサイクル特性を大きく向上させる働きがあると考えられる。LNO において体積変化率が最も大きいのに関わらずサイクル試験後の粒子割れが少なく見えた理由は明確ではないが、相転移による Li 拡散抵抗、電荷移動抵抗の増加によりクラッ

クの生成前に容量低下が生じたためと推察される。容量低下したことにより、体積変化が大きい充電末期、放電末期までLiが挿入脱離出来なくなることにより、結果として体積変化が小さくなった可能性があると考えられる。

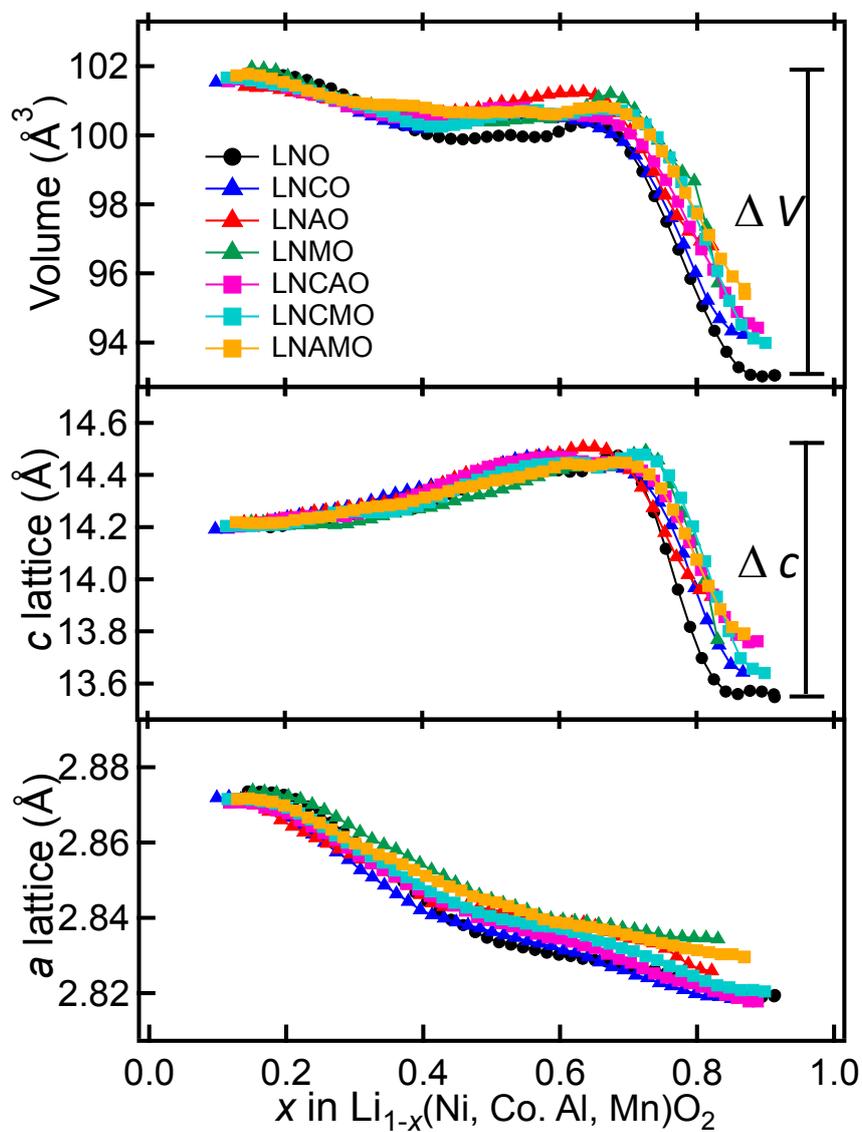


図 5.10: オペランド XRD 測定結果から算出した充放電中の格子パラメータの変化。上段は体積、中段は c 軸格子定数、下段は a 軸格子定数の変化を示している。

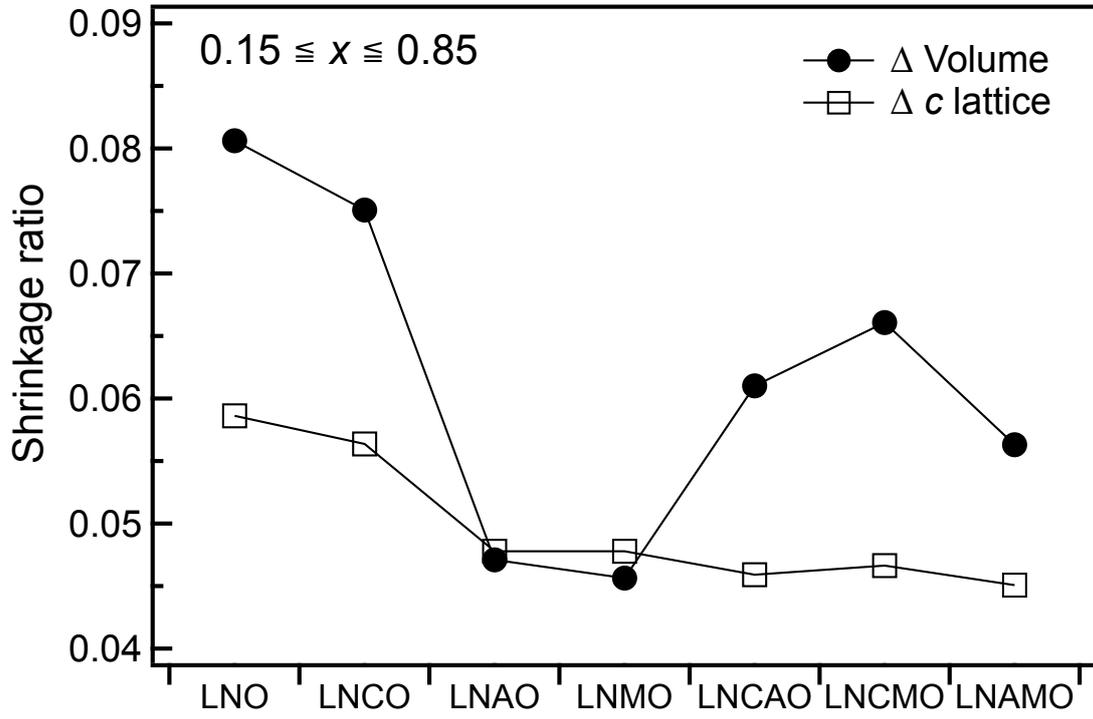


図 5.11: $0.15 \leq x \leq 0.85$ の領域における各試料の格子体積、 c 軸格子定数の変化量。

第6章 結論

本研究は Ni-rich 正極材料を実用化させるため、大気曝露による劣化現象の解明、金属元素置換に基づく材料設計指針の確立を目的としたものである。いずれの課題も従来の実験駆動型のアプローチではメカニズム解明が困難であったり、材料探索に膨大な予算と時間を要するため、計算駆動型アプローチと実験駆動型アプローチを組み合わせた統合型研究アプローチを構築し検証を行った。

(1) 大気曝露による劣化機序の解明: Li^+ と H^+ のプロトン交換、そして Li^+ 拡散現象への影響が劣化機序として推定されていたが、プロトンの存在を実験的に観測することが困難であるため立証されていなかった。そこで本研究では、仮想設定したプロトン交換構造について第一原理遷移状態計算を実行し、 Li^+ 拡散現象を考察する計算駆動型アプローチを採用した。 LiNiO_2 の大気曝露実験を行い材料物性、電気化学特性を評価したところ、僅かな量の c 軸格子定数の収縮と、固体内の Li 拡散の活性化エネルギー増加に起因したレート特性の低下が確認された。さらに、本研究で提唱したカールフィッシャー滴定による固体内 H の微小定量分析により、 Li^+ と H^+ のプロトン交換による $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NiO}_2$ の生成が示唆された。第一原理 DFT 計算による Li^+/H^+ 交換した構造の結晶パラメタの算定、および第一原理遷移状態計算による Li 拡散の障壁エネルギーの算定を行ったところ、プロトン交換により実験で観測された格子定数や障壁エネルギーの変化を支持する結果が得られた。 Li^+/H^+ 交換により固体内に侵入した H はその層状積層方向に存在する O 原子との間に水素結合が働き、その結果 Li^+ 拡散経路である $\text{Li}-\text{O}$ 層間が収縮することが Li^+ 拡散の活性化エネルギー増加の原因であると考えられる。本研究で実行した計算科学的研究アプローチによって、これまで立証が困難であった大気曝露による劣化機序が明らかとなった。

(2) 金属元素置換に基づく材料設計指針の確立: 元素置換による特性改善は材料設計の基本的な手段であるが、置換元素種、置換量、置換位置の組合せは膨大であり、それらの網羅的探索から最適な組合せを実験だけで見出すことは不可能である。そこで本研究では、ハイスループット第一原理計算により、種々の置換種、置換量で実現される置換化合物の安定構造(置換位置)を同定し、それらの電子物性を算定した。計算値の参照値とする実験データとして、 LiNiO_2 の Ni の一部を Co 、 Al 、 Mn で置換した $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($1-x-y-z=0.92$) の電池性能を評価し、計算により得た電子物性との相関分析を行った。充放電比容量の計算科学による予測方法として、多くの先行研究で提唱される構造相転移と二相共存状態による電位変化の考察に加え、本研究では単相の平衡論的な酸化還元電位を状

状態密度から予測する手法を LIB 正極活物質の研究分野で初めて提唱した。dQ dV⁻¹ 曲線に現れるピークと状態密度に現れるピークを比較した結果、元素置換の無い LiNiO₂ では、R $\bar{3}m$ 単相の酸化還元平衡電位とは異なるピークが多く現れ、充放電中に構造相転移が多く生じていることが示唆された。一方、Niの一部を Co、Al、Mn で置換した系においては、LiNiO₂ で見られた R $\bar{3}m$ の H1 相から C2/m の M 相への構造相転移ピークが大きく抑制されることが分かった。置換元素によるレート特性変化について、CI-NEB 計算により Li 拡散の障壁エネルギーを求めたところ、Li 拡散経路に近接する Me 元素種によって障壁エネルギーが変化することが分かり、とくに Co に近接する拡散経路は障壁エネルギーが小さいため優れたレート特性を発現することを明らかにした。繰り返し充放電サイクルによる材料劣化挙動の評価においては、サイクル後の容量維持率と活物質粒子の割れに定性的な相関関係が確認された。充放電中のオペランド XRD 測定により、元素置換により充放電中の格子体積変化が抑制されることが明らかとなり、特に Al、Mn 置換系では体積変化が小さくなることが分かった。Al、Mn 置換系は粒子割れが少ないことから、充放電中の格子体積変化の抑制がサイクル特性向上の指針となると考えられる。本研究により、第一原理計算で算定する電子物性から実際の材料の電池特性を予測する手法を確立した。従来の実験駆動型アプローチでは検証に膨大な時間を要するという問題があったが、ハイスループット第一原理計算による材料設計指針を確立したことで、材料開発の大幅な加速が期待される。

今後の研究では、Li⁺/H⁺ 交換が発生しにくい材料組成の探索や、Ni、Co、Al、Mn を組み合わせ各元素のポジティブな効果が組み合わさる四成分系材料の検証を進めることで、総合性能に優れた Ni-rich 正極活物質が得られると期待される。

謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科の博士後期課程在学に行った研究成果をまとめたものである。主指導教員である本郷研太准教授には、学生生活、研究の進め方、論文執筆など多岐に渡って丁寧にご指導を賜りました。また、副指導員である前園涼教授には、研究のあり方や文章構成への指導など、大変厳しいながらも暖かいご指導を賜りました。計算実務経験の無い私が論文執筆まで辿り着けたのは、両先生のご指導、理路整然と整備された教育体系のおかげであります。両先生にはこの場を借りて心から感謝を申し上げます。本学位論文の審査を担当された東条敏先生、岡田将吾先生、小口多美夫先生にも、予備審査以降、有益なコメントを賜りました。感謝申し上げます。本研究は、多大な計算コストを要するものであり、その遂行にあたっては本学情報社会基盤研究センターの全学共用計算機の資源が不可欠でありました。当該計算機群の安定稼働を日々確保頂いている同センターの技術職員の方々にも謝意を表します。研究補助員の木田紀子様、北川麻希様、藤田みつみ様には、充実した研究生活を送るに当たり、多大なご支援・ご助力頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。本郷先生、前園先生の研究グループでシステム化している業務効率化、スケジュール管理手法は非常に参考になり、研究活動以外にも大いに得るものがありました。また、博士課程研究の機会を与えて頂いた住友金属鉱山株式会社の皆様にも深く感謝申し上げます。本研究に関する合成実験、材料評価は同社の設備を用いて行われたものです。

最後になりましたが、この3年間、学業と社会人としての仕事の両立は想定以上に難しいものでありましたが、非常に密であり成長の機会となる経験をさせて頂きました。私生活では不便をかけたながら、理解・協力を惜しまず支えてくれた妻 三香子に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] 芳尾真幸, 小沢昭弥. リチウムイオン二次電池-材料と応用-. 日刊工業新聞社, 2000.
- [2] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, Vol. 15, No. 6, pp. 783–789, 1980.
- [3] B3 2020-21 report. Technical report, B3 Corporation.
- [4] Yuanli Ding, Zachary P. Cano, Aiping Yu, Jun Lu, and Zhongwei Chen. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem. Energy Rev.*, Vol. 2, No. 1, pp. 1–28, 2019.
- [5] Kostiantyn Turcheniuk, Dmitry Bondarev, Glenn G. Amatucci, and Gleb Yushin. Battery materials for low-cost electric transportation. *Mater. Today*, Vol. 42, No. February, pp. 57–72, 2021.
- [6] Wangda Li, Evan M. Erickson, and Arumugam Manthiram. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries. *Nat. Energy*, Vol. 5, No. 1, pp. 26–34, 2020.
- [7] 小久見善八. リチウム二次電池. オーム社, 2008.
- [8] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 . *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 6, pp. 2975–2987, 1998.
- [9] P. G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, M. Y. Saidi, and C. A. Vincent. Vacancy diffusion in the intercalation electrode $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$. *Solid State Ionics*, Vol. 57, No. 3-4, pp. 353–358, 1992.
- [10] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, and Masatoshi Nagayama. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 7, pp. 1862–1870, 1993.

- [11] Young Min Choi, Su Il Pyun, Joon Sung Bae, and Seong In Moon. Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes. *J. Power Sources*, Vol. 56, No. 1, pp. 25–30, 1995.
- [12] Linqin Mu, Wang Hay Kan, Chunguang Kuai, Zhijie Yang, Luxi Li, Cheng Jun Sun, Sami Sainio, Maxim Avdeev, Dennis Nordlund, and Feng Lin. Structural and Electrochemical Impacts of Mg/Mn Dual Dopants on the LiNiO_2 Cathode in Li-Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 12, No. 11, pp. 12874–12882, 2020.
- [13] Effects of CO_2 in air on Li deintercalation from $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$. *J. Power Sources*, Vol. 81-82, pp. 558–561, 1999.
- [14] Hansan Liu, Yong Yang, and Jiujuun Zhang. Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO_2 with CO_2 . *J. Power Sources*, Vol. 173, No. 1, pp. 556–561, 2007.
- [15] Nicholas V. Faenza, Lejandro Bruce, Zachary W. Lebens-Higgins, Irene Plitz, Nathalie Pereira, Louis F.J. Piper, and Glenn G. Amatucci. Growth of ambient induced surface impurity species on layered positive electrode materials and impact on electrochemical performance. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 164, No. 14, pp. A3727–A3741, 2017.
- [16] Xiaoyu Zhang, W. J. Jiang, X. P. Zhu, A. Mauger, Qilu, and C. M. Julien. Aging of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material upon exposure to H_2O . *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 11, pp. 5102–5108, 2011.
- [17] Hansan Liu, Yong Yang, and Jiujuun Zhang. Investigation and improvement on the storage property of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, Vol. 162, No. 1, pp. 644–650, 2006.
- [18] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, Vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [19] W. Kohn and L.J Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [20] 藤原毅夫. 固体電子構造-物質設計の基礎-. 朝倉書店, 1999.
- [21] ショール D.S., スティックエル J.A. 密度汎関数理論入門. 吉岡書店, 2014.
- [22] 中野晃佑. 新奇層状超伝導体に対する第一原理フォノン計算, 博士論文. 2017.

- [23] Felix Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Phys.*, Vol. 52, No. 7-8, pp. 555–600, 1929.
- [24] 常田貴夫. 密度汎関数の基礎. 講談社, 2012.
- [25] John P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, No. 16, pp. 1665–1668, 1985.
- [26] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple - The PBE functional. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [27] Efthymios I. Ioannidis and Heather J. Kulik. Ligand-field-dependent behavior of meta-GGA exchange in transition-metal complex spin-state ordering. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 121, No. 4, pp. 874–884, 2017.
- [28] Pan Hao, Jianwei Sun, Bing Xiao, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Jianmin Tao, Stephen Glindmeyer, and John P. Perdew. Performance of meta-GGA functionals on general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 9, No. 1, pp. 355–363, 2013.
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 43, No. 20, pp. 1494–1497, 1979.
- [30] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, No. 11, pp. 7892–7895, 1990.
- [31] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, No. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [32] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, No. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- [33] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, No. 22, pp. 9901–9904, 2000.
- [34] Daniel Sheppard, Rye Terrell, and Graeme Henkelman. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, Vol. 128, No. 13, pp. 1–10, 2008.

- [35] R. Moshtev, P. Zlatilova, S. Vasilev, I. Bakalova, and A. Kozawa. Synthesis, XRD characterization and electrochemical performance of overlithiated LiNiO_2 . *J. Power Sources*, Vol. 81-82, pp. 434–441, 1999.
- [36] Sheng Xu, Chunyu Du, Xing Xu, Guokang Han, Pengjian Zuo, Xinqun Cheng, Yulin Ma, and Geping Yin. A Mild Surface Washing Method Using Protonated Polyaniline for Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Material of Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, Vol. 248, pp. 534–540, 2017.
- [37] Fujio Izumi and Koichi Momma. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenom.*, Vol. 130, pp. 15–20, 2007.
- [38] 工藤徹一, 日比野光宏, 本間格. リチウムイオン電池の科学 : ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで. 内田老鶴圃, 2010.
- [39] C. John Wen and Robert A. Huggins. Thermodynamic and mass transport properties of “LiIn” . *Mater. Res. Bull.*, Vol. 15, No. 9, pp. 1225–1234, 1980.
- [40] Richard Schmich, Ralf Wagner, Gerhard Hörpel, Tobias Placke, and Martin Winter. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, Vol. 3, No. 4, pp. 267–278, 2018.
- [41] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 1, pp. 558–561, 1993.
- [42] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 6, No. 1, pp. 15–50, 1996.
- [43] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, No. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [44] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, Vol. 59, No. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [45] JiříKlime, David R. Bowler, Angelos Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, Vol. 83, No. 19, pp. 1–13, 2011.
- [46] Maxwell D. Radin and Anton Van Der Ven. Stability of Prismatic and Octahedral Coordination in Layered Oxides and Sulfides Intercalated with Alkali and Alkaline-Earth Metals. *Chem. Mater.*, Vol. 28, No. 21, pp. 7898–7904, 2016.

- [47] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, Vol. 44, No. 3, pp. 943–954, 1991.
- [48] S L Dudarev, G A Botton, S Y Savrasov, C J Humphreys, and A P Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, No. 3, pp. 1–5, 1997.
- [49] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA + U. *Phys. Rev. B*, Vol. 70, No. 23, pp. 1–8, 2004.
- [50] Eibar Flores, Petr Novák, Ulrich Aschauer, and Erik J. Berg. Cation Ordering and Redox Chemistry of Layered Ni-Rich $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-2y}\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{O}_2$: An Operando Raman Spectroscopy Study. *Chem. Mater.*, Vol. 32, No. 1, pp. 186–194, 2020.
- [51] Arup Chakraborty, Mudit Dixit, Doron Aurbach, and Dan T. Major. Predicting accurate cathode properties of layered oxide materials using the SCAN meta-GGA density functional. *npj Comput. Mater.*, Vol. 4, No. 1, pp. 46–49, 2018.
- [52] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky, and John P. Perdew. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 115, No. 3, pp. 1–6, 2015.
- [53] Haowei Peng and John P. Perdew. Synergy of van der Waals and self-interaction corrections in transition metal monoxides. *Phys. Rev. B*, Vol. 96, No. 10, pp. 1–5, 2017.
- [54] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 44, No. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [55] C. Ho, I.D. Raistrick, and R. A. Huggins. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, No. 2, pp. 343–350, 1980.
- [56] H. Liu, C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique. *J. Power Sources*, Vol. 159, No. 1 SPEC. ISS., pp. 717–720, 2006.
- [57] Template synthesis and lithium storage performances of hollow spherical LiMn_2O_4 cathode materials. *Ceram. Int.*, Vol. 42, No. 8, pp. 10498–10505, 2016.

- [58] Yi-Chun Jin and Jenq-Gong Duh. Kinetic Study of High Voltage Spinel Cathode Material in a Wide Temperature Range for Lithium Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 164, No. 4, pp. A735–A740, 2017.
- [59] Yang Shi, Minghao Zhang, Chengcheng Fang, and Ying Shirley Meng. Urea-based hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion battery. *J. Power Sources*, Vol. 394, No. March, pp. 114–121, 2018.
- [60] Koichi Nakamura, Hideki Ohno, Kazuhiro Okamura, Yoshitaka Michihiro, Ichiro Nakabayashi, and Tatsuo Kanashiro. On the diffusion of Li^+ defects in LiCoO_2 and LiNiO_2 . *Solid State Ionics*, Vol. 135, No. 1-4, pp. 143–147, 2000.
- [61] Jun Sugiyama, Yutaka Ikeda, Kazuhiko Mukai, Hiroshi Nozaki, Martin Månsson, Oren Ofer, Masashi Harada, Kazuya Kamazawa, Yasuhiro Miyake, Jess H. Brewer, Eduardo J. Ansaldo, Kim H. Chow, Isao Watanabe, and Tsutomu Ohzuku. Low-temperature magnetic properties and high-temperature diffusive behavior of LiNiO_2 investigated by muon-spin spectroscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 82, No. 22, pp. 1–11, 2010.
- [62] Masashi Okubo, Yoshinori Tanaka, Haoshen Zhou, Tetsuichi Kudo, and Itaru Honma. Determination of activation energy for Li ion diffusion in electrodes. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 113, No. 9, pp. 2840–2847, 2009.
- [63] Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Craig A.J. Fisher, Rong Huang, Taro Hito-sugi, Yumi H. Yuichi Ikuhara, Hideki Oki, and Yumi H. Yuichi Ikuhara. First-principles calculations of lithium-ion migration at a coherent grain boundary in a cathode material, LiCoO_2 . *Adv. Mater.*, Vol. 25, No. 4, pp. 618–622, 2013.
- [64] Kisuk Kang and Gerbrand Ceder. Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides. *Phys. Rev. B*, Vol. 74, No. 9, pp. 1–7, 2006.
- [65] W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn. In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$. *Solid State Ionics*, Vol. 67, No. 1-2, pp. 123–130, 1993.
- [66] Zheng Shen, Lei Cao, Christopher D. Rahn, and Chao-Yang Wang. Least Squares Galvanostatic Intermittent Titration Technique (LS-GITT) for Accurate Solid Phase Diffusivity Measurement. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160, No. 10, pp. A1842–A1846, 2013.
- [67] S. Sallis, N. Pereira, P. Mukherjee, N. F. Quackenbush, N. Faenza, C. Schlueter, T. L. Lee, W. L. Yang, F. Cosandey, G. G. Amatucci, and L. F.J. Piper. Surface degradation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes: Correlating charge transfer

- impedance with surface phase transformations. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 108, No. 26, pp. 1–5, 2016.
- [68] Yonghyun Cho, Pilgun Oh, and Jaephil Cho. A new type of protective surface layer for high-capacity ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer. *Nano Lett.*, Vol. 13, No. 3, pp. 1145–1152, 2013.
- [69] Wontae Lee, Shoaib Muhammad, Taewhan Kim, Hyunchul Kim, Eunkang Lee, Mihee Jeong, Suhan Son, Jae Hyun Ryou, and Won Sub Yoon. New Insight into Ni-Rich Layered Structure for Next-Generation Li Rechargeable Batteries. *Adv. Energy Mater.*, Vol. 8, No. 4, pp. 1–12, 2018.
- [70] Tetsutaro Hayashi, Jiro Okada, Eiji Toda, Ryuichi Kuzuo, Nobumitsu Oshimura, Naoaki Kuwata, and Junichi Kawamura. Degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ positive electrodes of a lithium-ion battery by a long-term cycling test. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 161, No. 6, pp. 1007–1011, 2014.
- [71] Yoshinari Makimura, Shijian Zheng, Yuichi Ikuhara, and Yoshio Ukyo. Microstructural observation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ after charge and discharge by scanning transmission electron microscopy. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 159, No. 7, pp. 1070–1073, 2012.
- [72] Binhua Huang, Dongqing Liu, Kun Qian, Lihan Zhang, Kai Zhou, Yuxiu Liu, Feiyu Kang, and Baohua Li. A Simple Method for the Complete Performance Recovery of Degraded Ni-rich $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode via Surface Reconstruction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, No. 15, pp. 14076–14084, 2019.
- [73] Xian Zhu Fu, Xing Wang, Qing Chi Xu, Jun Li, Jeff Qiang Xu, Jing Dong Lin, and Dai Wei Liao. Physical characterization, electrochemical performance and storage stability of spherical Al-substituted γ -NiOOH. *Electrochim. Acta*, Vol. 52, No. 5, pp. 2109–2115, 2007.
- [74] 早稲田嘉夫, 松原英一郎. X線構造解析 原子の配列を決める. 内田老鶴圃, 1998.
- [75] Shuang Yuan Tan, Lei Wang, Liang Bian, Jin Bao Xu, Wei Ren, Peng Fei Hu, and Ai Min Chang. Highly enhanced low temperature discharge capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with lithium boron oxide glass modification. *J. Power Sources*, Vol. 277, pp. 139–146, 2015.
- [76] A. S. Keefe, Samuel Buteau, I. G. Hill, and J. R. Dahn. Temperature Dependent EIS Studies Separating Charge Transfer Impedance from Contact Impedance in Lithium-Ion Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166, No. 14, pp. A3272–A3279, 2019.

- [77] A Van Der Ven and G Ceder. Li diffusion in Layered Li_xCoO_2 . *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 3, No. 7, pp. 5–8, 2000.
- [78] L. A. Montoro and J. M. Rosolen. The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. *Electrochim. Acta*, Vol. 49, No. 19, pp. 3243–3249, 2004.
- [79] T. S. Horányi. Investigation of the effects of heat treatment on the $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ - $\beta\text{-NiOOH}$ system using IR spectroscopy. *Thermochim. Acta*, Vol. 142, No. 1, pp. 143–150, 1989.
- [80] A. Van der Ven, D. Morgan, Y. S. Meng, and G. Ceder. Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, No. 2, p. A210, 2006.
- [81] Ye Fei Li and Annabella Selloni. Mosaic texture and double c-Axis periodicity of $\beta\text{-NiOOH}$: Insights from first-principles and genetic algorithm calculations. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 5, No. 22, pp. 3981–3985, 2014.
- [82] Alexander J. Tkalych, Kuang Yu, and Emily A. Carter. Structural and Electronic Features of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and $\beta\text{-NiOOH}$ from First Principles. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 43, pp. 24315–24322, 2015.
- [83] J. Molenda, P. Wilk, and J. Marzec. Structural, electrical and electrochemical properties of LiNiO_2 . *Solid State Ionics*, Vol. 146, No. 1-2, pp. 73–79, 2002.
- [84] R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, Vol. A32, pp. 751–767, 1976.
- [85] Dawei Wang, Chao Xin, Mingjian Zhang, Jianming Bai, Jiabin Zheng, Ronghui Kou, Jun Young Peter Ko, Ashfia Huq, Guiming Zhong, Cheng Jun Sun, Yong Yang, Zonghai Chen, Yinguo Xiao, Khalil Amine, Feng Pan, and Feng Wang. Intrinsic Role of Cationic Substitution in Tuning Li/Ni Mixing in High-Ni Layered Oxides. *Chem. Mater.*, Vol. 31, No. 8, pp. 2731–2740, 2019.
- [86] Qiyu Zhang, Yuefeng Su, Lai Chen, Yun Lu, Liying Bao, Tao He, Jing Wang, Renjie Chen, Jing Tan, and Feng Wu. Pre-oxidizing the precursors of Nickel-rich cathode materials to regulate their $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation ordering towards cyclability improvements. *J. Power Sources*, Vol. 396, No. June, pp. 734–741, 2018.

- [87] M. Sobri Idris and A. R. West. The effect on cathode performance of oxygen non-stoichiometry and interlayer mixing in layered rock salt $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 159, No. 4, pp. 396–401, 2012.
- [88] M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H. S. Zhou, and I. Honma. Size effect on electrochemical property of nanocrystalline LiCoO_2 synthesized from rapid thermal annealing method. *Solid State Ionics*, Vol. 180, No. 6-8, pp. 612–615, 2009.
- [89] Anton Van Der Ven, Zhi Deng, Swastika Banerjee, and Shyue Ping Ong. Rechargeable Alkali-Ion Battery Materials: Theory and Computation. *Chem. Rev.*, 2020.
- [90] Feng Wu, Na Liu, Lai Chen, Yuefeng Su, Guoqiang Tan, Liying Bao, Qiyu Zhang, Yun Lu, Jing Wang, Shi Chen, and Jing Tan. Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability. *Nano Energy*, Vol. 59, pp. 50–57, 2019.
- [91] Gyeong Won Nam, Nam Yung Park, Kang Joon Park, Jihui Yang, Jun Liu, Chong S. Yoon, and Yang Kook Sun. Capacity Fading of Ni-Rich NCA Cathodes: Effect of Microcracking Extent. *ACS Energy Lett.*, Vol. 4, No. 12, pp. 2995–3001, 2019.
- [92] Kang Joon Park, Jang Yeon Hwang, Hoon Hee Ryu, Filippo Maglia, Sung Jin Kim, Peter Lamp, Chong S. Yoon, and Yang Kook Sun. Degradation Mechanism of Ni-Enriched NCA Cathode for Lithium Batteries: Are Microcracks Really Critical? *ACS Energy Lett.*, Vol. 4, No. 6, pp. 1394–1400, 2019.
- [93] Roland Jung, Michael Metzger, Filippo Maglia, Christoph Stinner, and Hubert A. Gasteiger. Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 164, No. 7, pp. A1361–A1377, 2017.
- [94] Ken Sakaushi, Georg Nickerl, Hem Chandra Kandpal, Laura Cano-Cortés, Thomas Gemming, Jürgen Eckert, Stefan Kaskel, and Jeroen Van Den Brink. Polymeric frameworks as organic semiconductors with controlled electronic properties. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, No. 17, pp. 2977–2981, 2013.
- [95] G. Medeiros - Ribeiro, D. Leonard, P. M. Petroff. Electron and hole energy levels in InAs self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 14, pp. 1767–1769, 1995.
- [96] Tetsuichi Kudo and Mitsuhiro Hibino. Consideration on the potential-composition relationships observed with amorphous intercalation systems such as Li_xWO_3 . *Solid State Ionics*, Vol. 84, No. 1-2, pp. 65–72, 1996.

- [97] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, Vol. 95, No. 2, pp. 197–206, 2018.
- [98] Bard Allen J. and Faulkner Larry R. *Electrochemical Methodes*. 1980.
- [99] Katharina Märker, Philip J. Reeves, Chao Xu, Kent J. Griffith, and Clare P. Grey. Evolution of Structure and Lithium Dynamics in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling. *Chem. Mater.*, Vol. 31, No. 7, pp. 2545–2554, 2019.
- [100] Takahiro Toma, Ryo Maezono, and Kenta Hongo. Electrochemical Properties and Crystal Structure of Li^+/H^+ Cation-Exchanged LiNiO_2 . *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 3, No. 4, pp. 4078–4087, apr 2020.
- [101] Xinming Fan, Guorong Hu, Bao Zhang, Xing Ou, Jiafeng Zhang, Wengao Zhao, Haiping Jia, Lianfeng Zou, Peng Li, and Yong Yang. Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries. *Nano Energy*, Vol. 70, No. November 2019, p. 104450, 2020.