 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013/ 5/30
課題番号 Project No. 2012BM0006 実験課題名 Title of experiment Li 過剰層状マンガン系正極／チタン酸化物負極二次電池セルの 充放電サイクルに伴う結晶構造の劣化挙動解析 実験責任者名 Name of principal investigator 笹川 哲也 所属 Affiliation 株式会社東芝 研究開発センター	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 教授 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 茨城県材料構造解析装置(BL20) 実施日 Date of Experiment 2012/11/30 – 2013/ 1/30

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
Li 過剰層状マンガン系正極 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 100 サイクル充放電後

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>上記試料を導電材、結着材と混合して Al 箔上に塗布して電極化し、対極と参照極に Li 金属を用いた三極式セルで 100 サイクルの充放電を行った後、セルを解体し、取り出した電極を V 管に封管して測定した。</p> <p>図 1 に、Rietveld 解析結果を示す。100 サイクル充放電後の試料においても、充放電前と同様 Li_2MnO_3 型構造(空間群: $C2/m$)を保持していると考えられる。充放電試験を 100 サイクル行った正極では、各サイトのリチウム量に若干変化は見られるものの、Mn と Ni の占有率には大きな変化が見られないことが分かった。この解析結果をもとに結合距離、八面体歪みパラメータを算出した。表 1 に未充電試料及び、1 サイクル後、100 サイクル後の歪みパラメータと bond valence sum (B. V. S.)を示す。表 1 から分かるように、初回充放電により各金属サイトを中心とする八面体の歪みは大きくなった。特に 100 サイクル後の試料では、1 サイクル後と比べると、その増加量は Li4h サイト及び M4g サイトを中心とする八面体で大きい傾向にあった。このことは、充放電サイクルに伴う電極特性の劣化は Li4h サイト及び M4g サイトを中心とする八面体の歪みと関係していることを示唆している。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

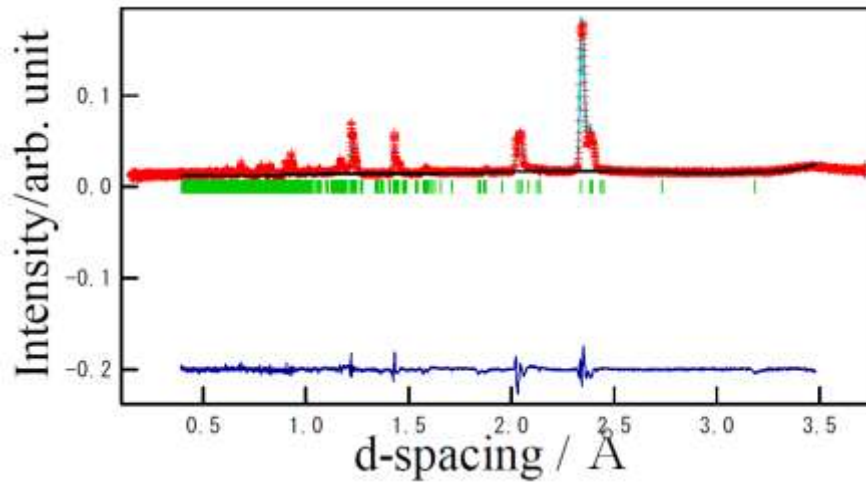


図 1. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 100 サイクル充放電後のリートベルト解析結果
(SE バンクデータ)

表 1. 未充電試料及び1サイクル、100 サイクル充放電後の M-06 歪みパラメータと
bond valence sum (B.V.S.)

	未充電	1 サイクル後	100 サイクル後
σ^2 (Li2c-O ₆)	15.13	45.14	33.76
λ (Li2c-O ₆)	1.006	1.014	1.011
B.V.S (Li2c-O ₆)	0.969	0.841	0.121
σ^2 (Li4h-O ₆)	31.82	34.36	44.52
λ (Li4h-O ₆)	1.010	1.014	1.015
B.V.S (Li4h-O ₆)	1.118	0.766	0.264
σ^2 (M4g-O ₆)	18.78	29.83	38.10
λ (M4g-O ₆)	1.006	1.010	1.011
B.V.S (M4g-O ₆)	2.624	3.101	1.624
σ^2 (M2b-O ₆)	13.14	33.99	30.20
λ (M2b-O ₆)	1.006	1.011	1.011
B.V.S (M2b-O ₆)	3.598	2.576	2.255

