

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2013BM0019 実験課題名 Title of experiment Li 過剰層状マンガン正極/チタン酸化物負極二次電池セルにおける充放電サイクルに伴う結晶構造劣化の正極コバルト置換効果 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 2014/4/2 - 2014/4/4

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 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 及び、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 未充電試料及び、4.8V(vs. Li+/Li)充電試料

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>充電試料測定は、上記正極活物質を導電材、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充電を行った後、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。シングルフレームを使用し、露光時間は粉末試料では 0.5h、電極試料では 8h とした。また、解析には SE バンクで検出したデータを用いた。</p> <p>$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の未充電試料の回折パターンは空間群 $C2/m$ を仮定することで説明できた。一方、4.8V まで充電した試料では、一部の回折ピークにブロードニングが生じ、$C2/m$ 単相での解析では、良い収束が得られなかった。ピークのブロードニングは面指数(00l)等の c 軸長が寄与するピークのみに見られたことから、a 軸及び b 軸は共通で c 軸長が未充電状態と比較して膨張及び収縮した相での解析を試みたところ、ピークのブロードニングを含む充電状態での回折パターンを説明できた。(図 1, 表 1) つまりこれは、c 軸に垂直な層構造をもつ $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ において充電により膨張する層間距離の一部が局所的に収縮することを示唆している。</p> <p>$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の一部をコバルトで置換した $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ においても、同様に充電状態において層間距離の収縮が見られた。表 2 に示すように、コバルト置換によって、充電による c 軸長の変化率は大きくな</p>

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

るものの、充電状態における 2 相の c 軸長比に変化はなかった。つまりこれは、コバルト置換によって充電による層間距離の膨張は大きくなるものの、局所的な収縮を伴う構造の変化は小さいといえる。

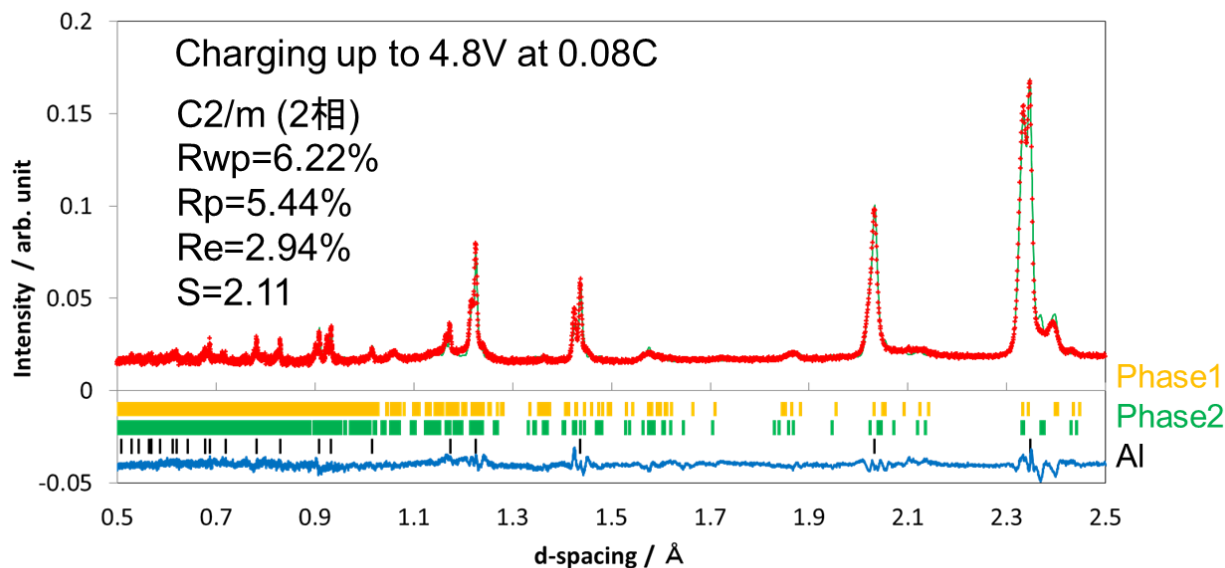


図 1. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 4.8V 充電状態における中性子回折の Rietveld 解析結果

表 1. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の未充電及び 4.8V 充電状態における格子定数

	未充電	4.8V 充電	
		Phase 1	Phase 2
a (Å)	4.9614(1)	4.9370(4)	4.9370(4)
b (Å)	8.5086(1)	8.5323(5)	8.5323(5)
c (Å)	5.0413(1)	5.0736(2)	5.0105(2)
β (deg)	109.474(1)	109.559(4)	109.559(4)

未充電: Rwp=11.0%, Rp=12.7%, S=1.72, 4.8V 充電: Rwp=6.22%, Rp=5.44%, S=2.11

表 2. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の未充電及び 4.8V 充電状態における格子定数

	未充電	4.8V 充電	
		Phase 1	Phase 2
a (Å)	4.9396(2)	4.9128(3)	4.9128(3)
b (Å)	8.5557(2)	8.5092(5)	8.5092(5)
c (Å)	5.0237(2)	5.0673(3)	5.0041(3)
β (deg)	109.133(2)	109.102(5)	109.102(5)

未充電: Rwp=12.5%, Rp=13.8%, S=1.83, 4.8V 充電: Rwp=9.9%, Rp=6.0%, S=2.48