

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014AM0010 実験課題名 Title of experiment 粉末中性子線回折による Li-Ti-O 系スピネル相の固溶領域の評価 実験責任者名 Name of principal investigator 永橋 直也 所属 Affiliation 石原産業(株)	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2014/6/24- 6/25

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.																											
<p>表 1 に測定に用いた試料(チタン酸リチウム <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math>、天然 Li、以下 LTO と略)を示す。試料は 2 種類のチタン原料より作成し、それぞれにおいて Li と Ti の比率を 0.80-0.84 の範囲で変化させた。</p> <p><b>表 1. 評価サンプル一覧</b></p> <table border="1" data-bbox="177 1021 719 1256"> <thead> <tr> <th>sample No.</th> <th>チタン原料</th> <th>Li/Ti</th> <th>D50 (<math>\mu\text{m}</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td rowspan="5">(A) 結晶子径 ~50 Å</td> <td>0.80</td> <td rowspan="10">7</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.81</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0.82</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0.83</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0.84</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td rowspan="5">(B) 結晶子径 ~500 Å</td> <td>0.80</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>0.81</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>0.82</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>0.83</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>0.84</td> </tr> </tbody> </table>	sample No.	チタン原料	Li/Ti	D50 ( $\mu\text{m}$ )	1	(A) 結晶子径 ~50 Å	0.80	7	2	0.81	3	0.82	4	0.83	5	0.84	6	(B) 結晶子径 ~500 Å	0.80	7	0.81	8	0.82	9	0.83	10	0.84
sample No.	チタン原料	Li/Ti	D50 ( $\mu\text{m}$ )																								
1	(A) 結晶子径 ~50 Å	0.80	7																								
2		0.81																									
3		0.82																									
4		0.83																									
5		0.84																									
6	(B) 結晶子径 ~500 Å	0.80																									
7		0.81																									
8		0.82																									
9		0.83																									
10		0.84																									

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><u>2.1. X 線回折測定および中性子回折シミュレーション</u></p> <p>図 1、図 2(pp.2)に実験室における LTO (sampleNo.1-5 に相当)の X 線回折測定結果を示す。線源は Cu-k<math>\alpha</math>、管電圧は 40kV、管電流は 40mA、半導体検出器を使用し、ステップ幅 0.02°、1°/min の連続スキャンモードで測定を行った(回折装置; UltimaIV&lt;リガク&gt;)。</p> <p>検出された反射は LTO (PDF カード番号: 00-049-0207)と良く一致し、空間群 Fd-3m、a=8.36 Å で指数付けすることができた(スピネル構造)。</p> <p>一方、今回検討する Li 過剰の領域 (Li/Ti &gt; 0.80) においては、不純物相として <math>\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3</math> が含まれることが知られている。2<math>\theta</math>=18.5°、35.9°、43.6° に比較的強度の高い反射があるものの、第 1 相目のピークと重なって分離することが困難である。また、2<math>\theta</math>=20.5° のピークは独立しているものの、解析に十分な強度が得られない。以上の理由より、実験室における X 線回折測定で不純物生成の含有量を定量的に評価することは困難である。</p>

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

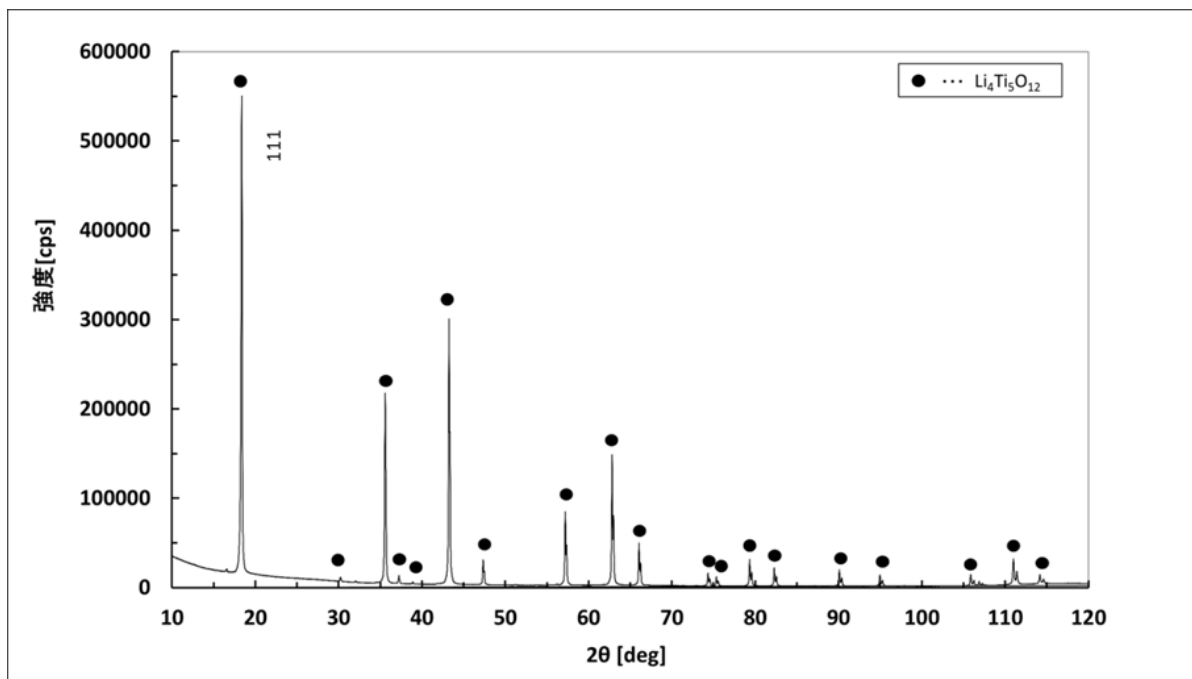


図1 X線回折プロファイル( $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ )

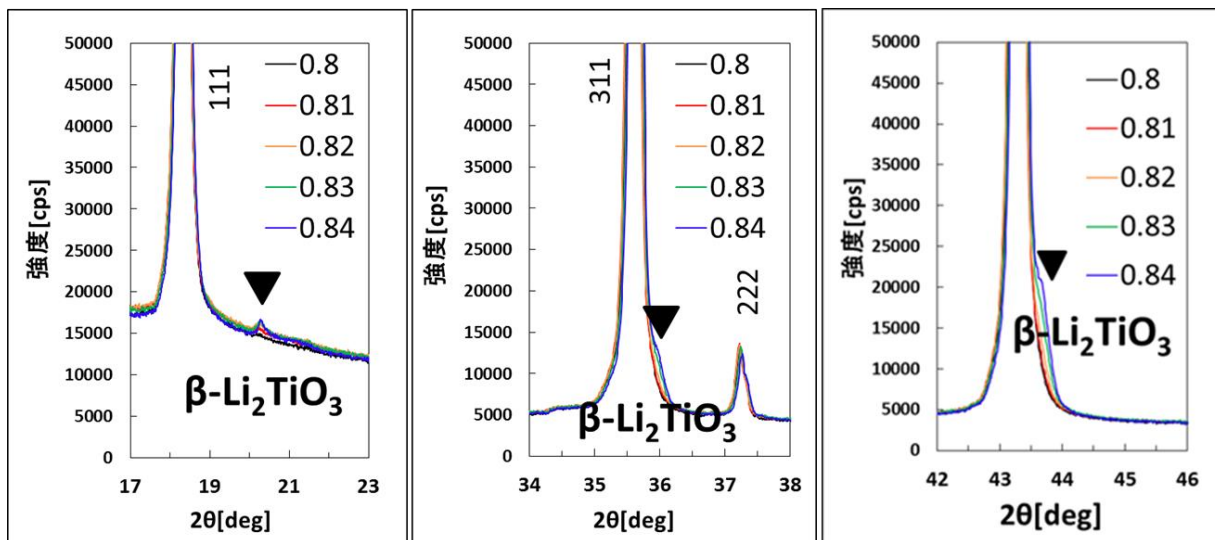


図2 X線回折プロファイル拡大(左; $2\theta = 17^\circ - 23^\circ$ 、中央; $2\theta = 34^\circ - 38^\circ$ 、右; $2\theta = 42^\circ - 46^\circ$ )

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

図 3 に RIETAN<sup>1)</sup>による LTO の中性子線回折シミュレーション結果を示す(角度走査)。中性子線の波長は  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ 、プロファイル関数は分割擬 Voigt 関数とした。X 線回折で最強線であった  $2\theta=18^\circ$  ( $d=4.81 \text{ \AA}$ 、111)の反射は中性子回折においてほとんど強度が得られず、 $2\theta=37.2^\circ$  ( $d=2.40 \text{ \AA}$ 、222)が最も強い反射となるとの結果であった。

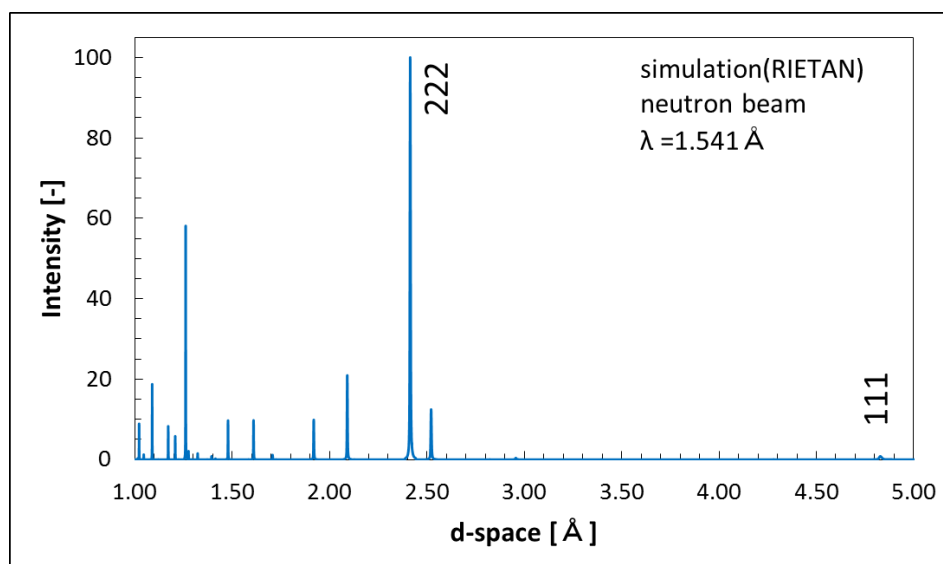


図 3 中性子回折シミュレーション(RIETAN、 $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ )

### 2.2.粉末回折測定

表 2 に粉末回折測定条件を示す。試料は大気下にて 6mm $\Phi$ バナジウム管の 8 分目程度( $\sim 50\text{mm}$ )まで充填し、インジウム線で封止した。中性子線照射位置への試料導入には、自動試料交換装置を利用した。

測定は室温、ダブルフレームモード(D.F.)で行った。ターゲットへ照射される陽子ビームの強度は約 300kW であり、最強ピークの強度が 10,000 カウントに到達するよう event count を調整した結果、測定時間は全てのサンプルで概ね 20 分程度となった。

表 2 測定条件

sample No.	モード	回折計	充填密度(g/cc)	測定時間(min)
1	D.F. 12.5Hz	B.S. $d=0.3\sim 5 \text{ \AA}$	0.87	19
2			0.87	17
3			0.89	17
4			0.87	17
5			0.89	16
6			0.91	18
7			0.96	17
8			0.88	17
9			0.88	18
10			0.89	16

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

### ■ チタン原料(A)系

図 4 に中性子回折で得られたヒストグラムを示す。シミュレーションの結果同様、X 線(Cu-k $\alpha$ )では最強線であった  $d=4.81 \text{ \AA}$ (111)の反射強度はほとんど得られなかった。これは、この Bragg 反射の波長依存性によるものと考えられる。

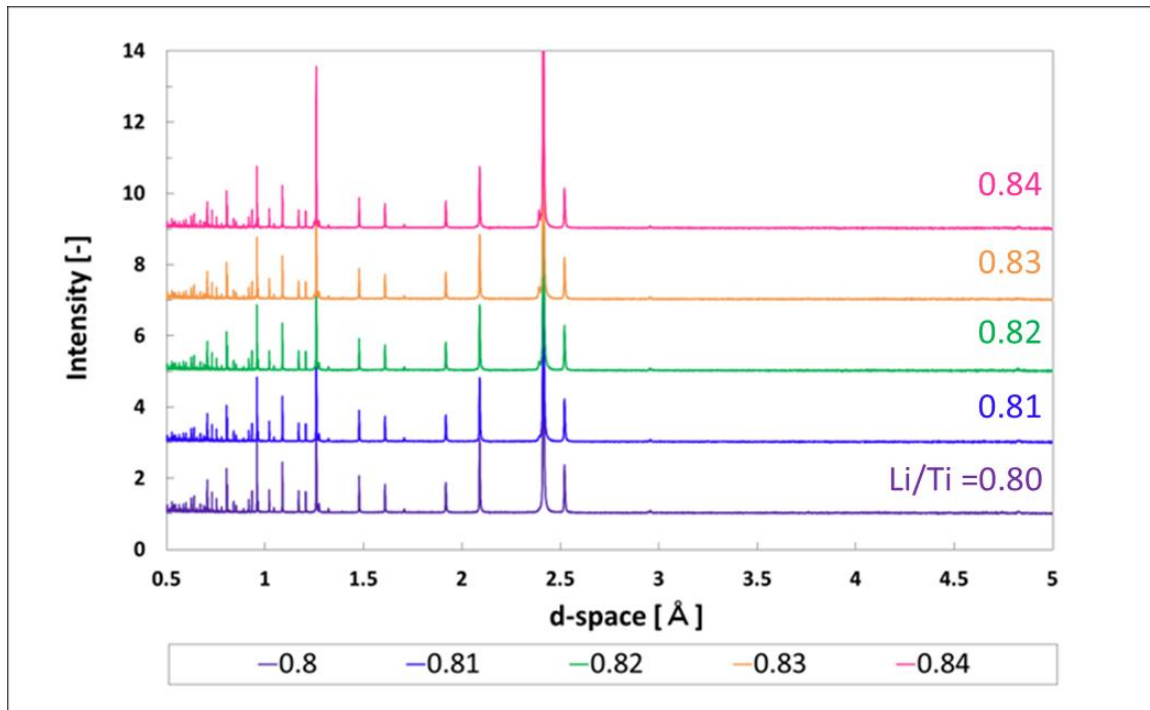


図 4 中性子回折ヒストグラム (Li/Ti=0.80-0.84、 $d=0.5-5 \text{ \AA}$ )

図 5 に Li/Ti=0.80、 $d=0.5-3.0 \text{ \AA}$  のヒストグラムを示す。検出された反射は LTO (PDF カード番号: 00-049-0207) と良く一致し、空間群  $Fd-3m$ 、 $a=8.36 \text{ \AA}$  で指数付けすることができた。

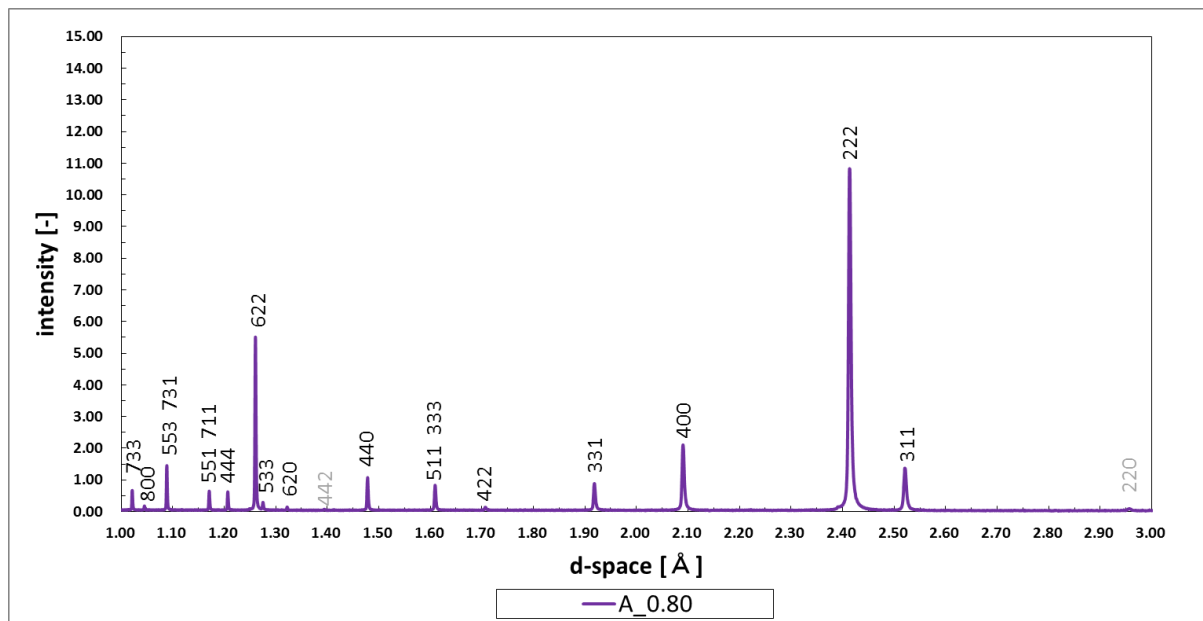


図 5 中性子回折ヒストグラム (Li/Ti=0.80、 $d=0.5-3.0 \text{ \AA}$ )

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

図6にヒストグラムの $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$ 領域の拡大図を示す。 $d=2.40\text{ \AA}$ 付近のピークは $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (空間群 $C12/c1 <15>$ )で帰属することができ<sup>2)</sup>、 $\text{Li}/\text{Ti}$ が増加するに従って強度が増加する傾向がみられた。これまで実験室のX線回折測定において $\text{Li}/\text{Ti}=0.80\sim 0.81$ で $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 相を検出することはできておらず、この挙動は今回の測定で初めて確認することができた。これは、中性子が軽元素に対して高い散乱能を有していることと( $\{131\}$ 面は酸素イオンの層、 $\{113\}$ はLiイオンの層に相当)、背面検出器の高い分解能によるものと考えられる。

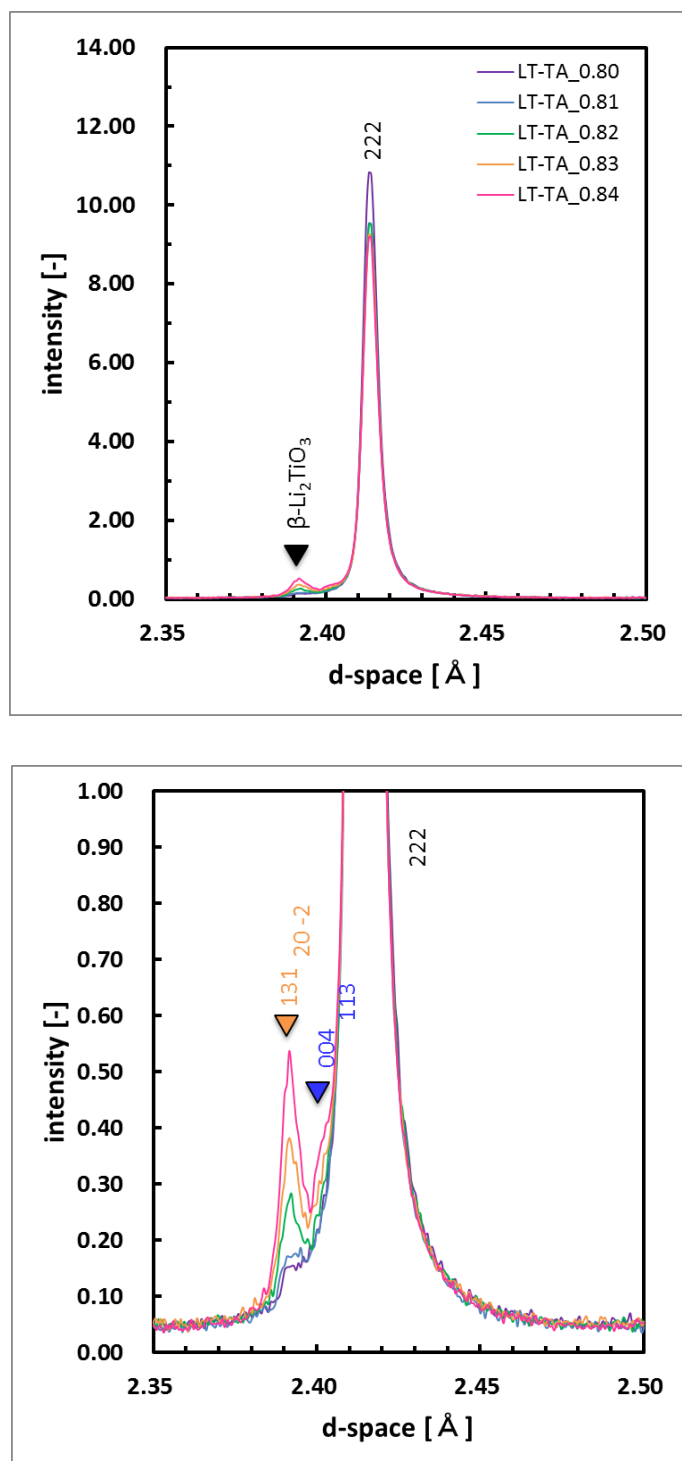


図6 中性子回折ヒストグラム( $\text{Li}/\text{Ti}=0.80\text{--}0.84$ 、上; $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$ 、下  $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$  拡大)

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

### ■ チタン原料(B)系

図7および図8に中性子回折で得られたヒストグラムを示す。検出された反射はLTO(PDFカード番号:00-049-0207)と良く一致し、空間群Fd-3m、 $a=8.36\text{ \AA}$ で指数付けすることができた。

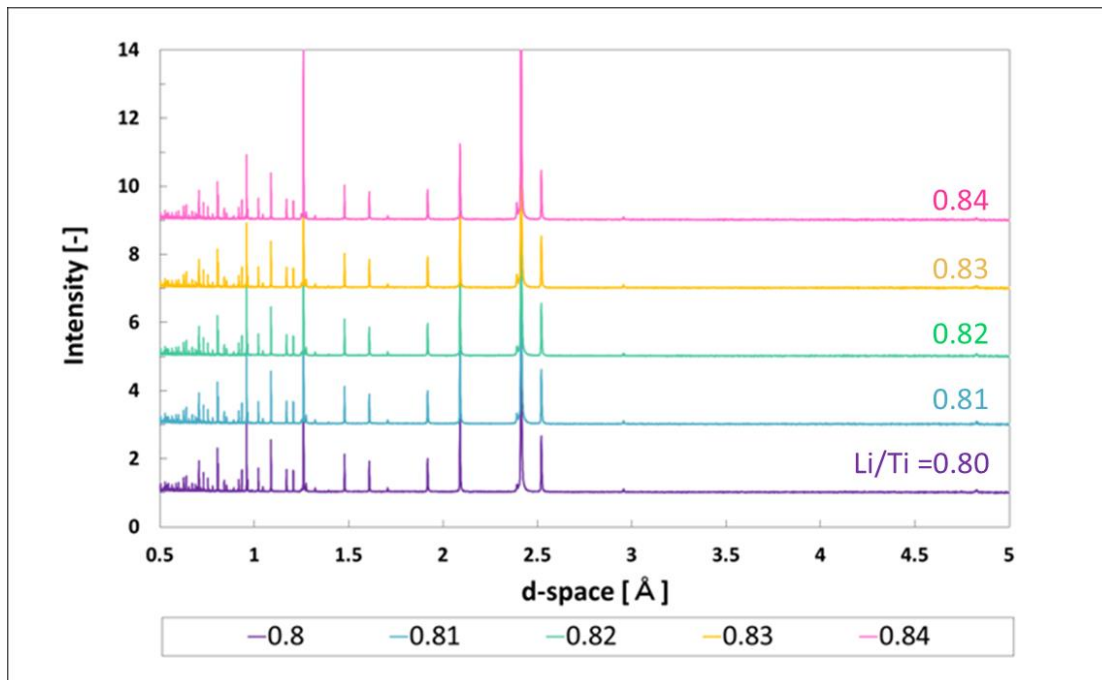


図7 中性子回折ヒストグラム(Li/Ti=0.80-0.84、 $d=0.5-5\text{ \AA}$ )

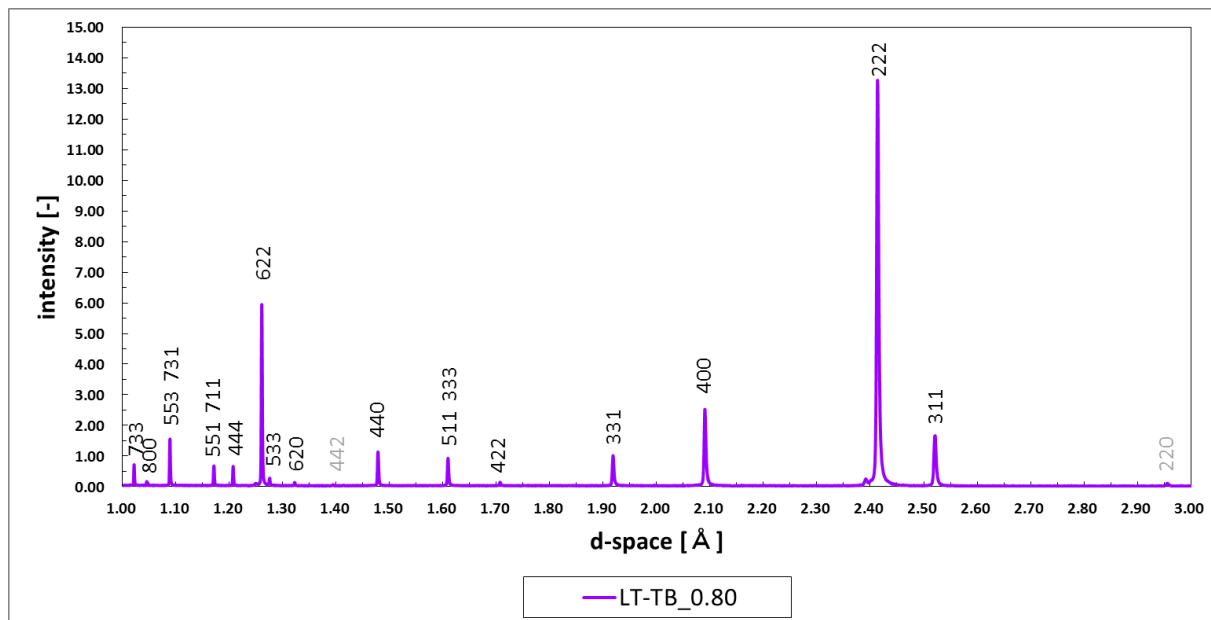


図8 中性子回折ヒストグラム(Li/Ti=0.80、 $d=0.5-3.0\text{ \AA}$ )

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

図 9 に  $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$  のヒストグラムを示す。 $d=2.40\text{ \AA}$  付近のピークは  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (空間群  $C12/c1<15>$ ) で帰属することができ<sup>2)</sup>、 $\text{Li}/\text{Ti}$  が増加するにつれて強度が増加する傾向が認められた。

チタン原料 A 系(図 5)に比べ、 $\text{Li}/\text{Ti}$  が低い領域における第 2 相目のピーク強度が高くなっており、原料の違い(主に粒子サイズ)が反応性に影響を及ぼす可能性が示唆された。

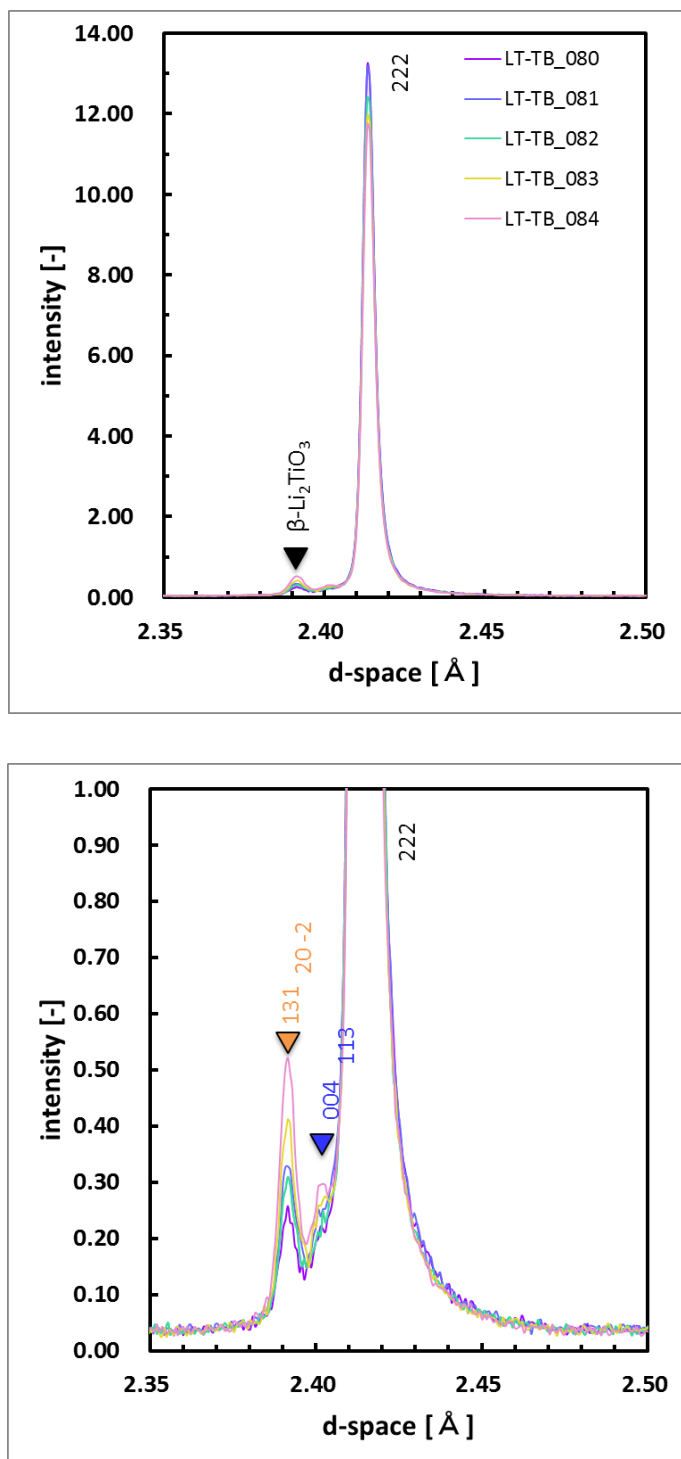


図 9 中性子回折ヒストグラム ( $\text{Li}/\text{Ti}=0.80\text{--}0.84$ 、上;  $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$ 、下;  $d=2.35\text{--}2.50\text{ \AA}$  拡大)

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

### 2.2. Rietveld 解析

Rietveld 法による結晶構造因子の精密化を実施した。表 3 に解析の条件を示す。表 4 に LTO の基本的な結晶構造パラメータを示す。第 1 相の解析にあたっては、占有率は表 4 記載の値から動かさず、B および酸素原子の分率座標のみを精密化した。第 2 相の結晶構造パラメータは文献値<sup>2)</sup>記載の値を採用し、S および格子定数のみ精密化した。B 値は全ての原子で 0.80 Å を初期値として解析を開始し、第 1 相については最終的に異方性を考慮して解析を行った。

表 3 解析条件

解析ソフト	Z-RIETVELD
プロファイル関数	TOF type 0m
解析範囲	d= 0.5~5 Å
第1相	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> S.G.: Fd-3m(2)
第2相	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> S.G.: C12/c1(15)

表4. LTOの結晶構造パラメータ(S.G. Fd-3m)

	site	g	x=y=z
Li1	8a	1.00000	0.12500
Li2	16d	0.16667	0.50000
Ti	16d	0.83333	0.50000
O	32e	1.00000	表5、6参照

### ■ チタン原料(A)系の Rietveld 解析

表 5 にチタン原料(A)系の解析結果を示す。主相を Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、第 2 相を Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> とした多相解析で、Li/Ti=0.80~0.84 の全てのサンプルにおいて良好なフィッティングを行うことができ、X 線回折では困難であった不純物相の定量評価を行うことができた(Composition rate)。

表 5 チタン原料(A)系の Rietveld 解析結果

Li/Ti		0.80	0.81	0.82	0.83	0.84
<b>第1相</b>						
a=b=c (Å)		8.36059(1)	8.360546(9)	8.3605(1)	8.36060(1)	8.36042(1)
V (Å <sup>3</sup> )		584.40	584.39	584.39	584.40	584.36
fractional coordinate of Oxygen x,y,z		0.26232(2)	0.26234(2)	0.26253(2)	0.26236(2)	0.26252(2)
u		0.01232(2)	0.01234(2)	0.01253(2)	0.01236(2)	0.01252(2)
Li_8a	Bii, i=1,2,3	0.82(3)	0.93(3)	0.919(3)	1.07(4)	1.08(4)
Li_16d	Bii, i=1,2,3	1(3)	1(7)	1(2)	±20	1(2)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	0(2)	0(5)	0(1)	±14	0(2)
Ti_16d	Bii, i=1,2,3	0.8(4)	0.8(8)	0.8(2)	1(2)	0.8(2)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	-0.1(2)	-0.1(6)	-0.2(1)	0(2)	-0.1(2)
O_32	Bii, i=1,2,3	0.794(5)	0.826(5)	0.814(6)	0.825(4)	0.798(6)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	-0.172(5)	-0.17(5)	-0.142(5)	-0.155(5)	-0.164(5)
	R <sub>B</sub> (%)	2.56	2.36	4.67	2.37	3.00
	R <sub>F</sub> (%)	7.93	5.57	6.06	5.78	1.61
<b>第2相</b>						
a (Å)		5.073(3)	5.07(4)	5.071(9)	5.0721(8)	5.0714(6)
b (Å)		8.777(5)	8.8(1)	8.776(2)	8.776(1)	8.775(1)
c (Å)		9.740(3)	9.72(9)	9.745(1)	9.7445(8)	9.7484(6)
β (°)		99.89(6)	99.8(7)	99.84(2)	99.86(1)	99.849(9)
V (Å <sup>3</sup> )		427.20	425.30	427.35	427.35	427.42
R <sub>B</sub> (%)		66.00	57.31	48.36	33.25	21.09
R <sub>F</sub> (%)		69.73	60.32	60.15	58.11	43.83
ratio of second phase (%)		0.61	2.09	2.14	3.79	6.86
R <sub>p</sub> (%)		8.05	8.66	8.70	8.26	7.77
R <sub>wp</sub> (%)		9.00	9.56	9.60	9.14	8.36
χ <sup>2</sup>		1.72	1.72	1.82	1.64	1.34



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

図 9~13 に Li/Ti=0.80~0.84 の Rietveld 解析の結果を示す。赤マーカーは実測値、青線は計算値、緑と黄色の縦線は第 1 相および第 2 相ブラッグ反射の位置、一番下の青い下線は実測値と計算値の残差である。

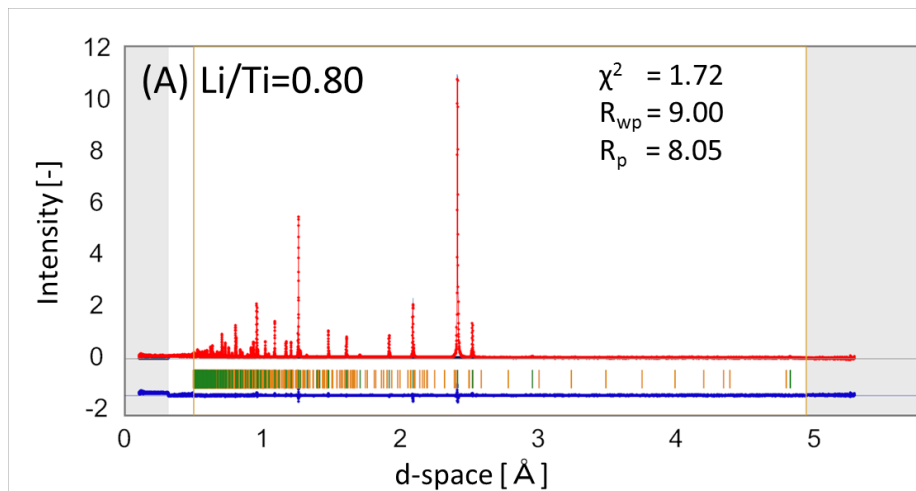


図 9 (A)系 Li/Ti=0.80 の Rietveld 解析パターン

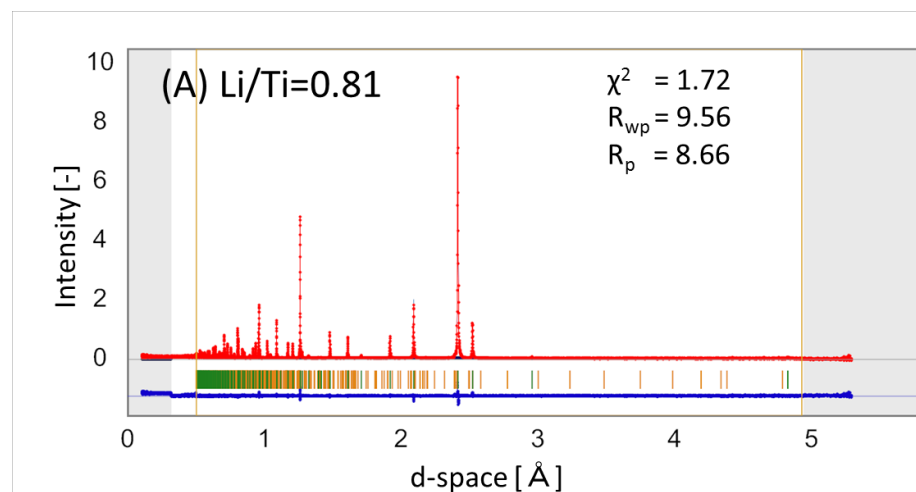


図 10 (A)系 Li/Ti=0.81 の Rietveld 解析パターン

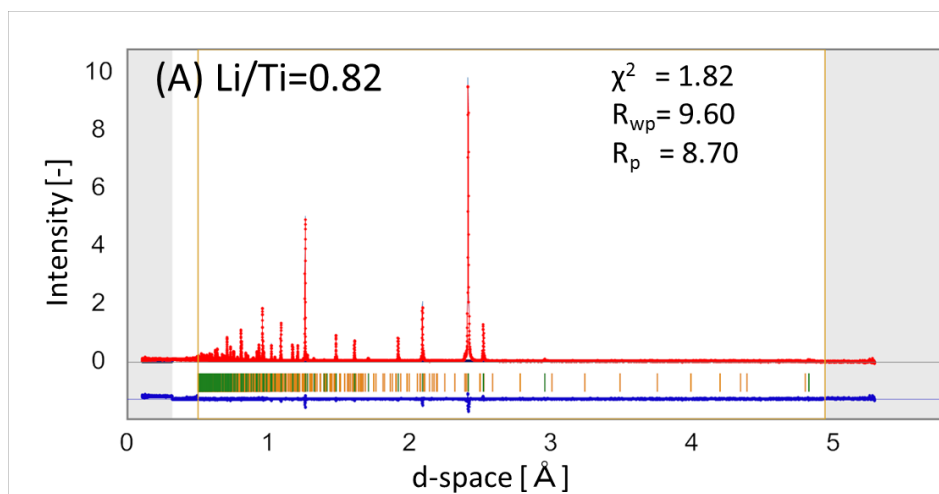


図 11 (A)系 Li/Ti=0.82 の Rietveld 解析パターン

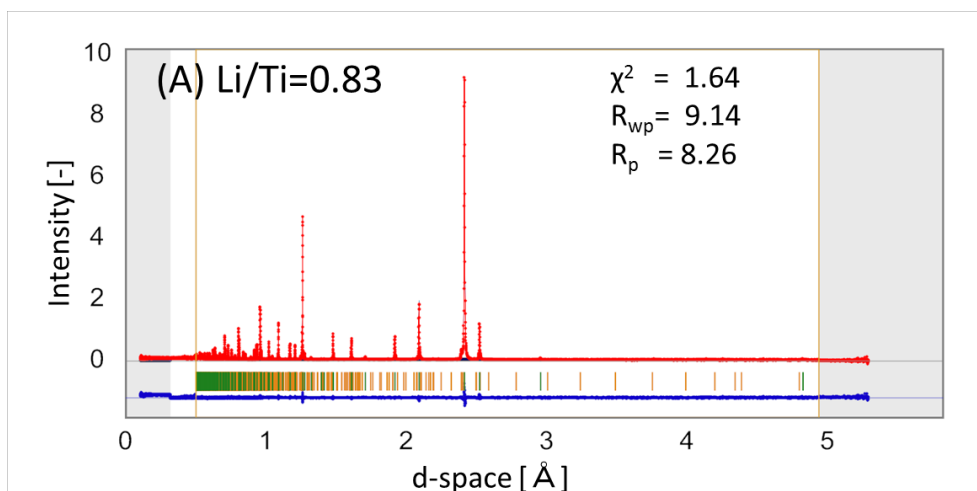


図 12 (A)系 Li/Ti=0.83 の Rietveld 解析パターン( $\chi^2=1.64$ )

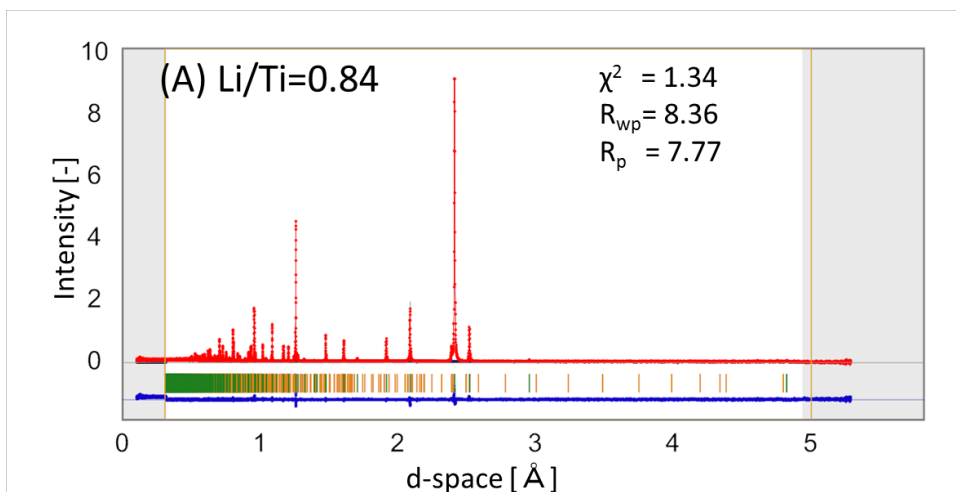


図 13 ヒストグラムの Rietveld 解析(Li/Ti=0.84、 $\chi^2=1.34$ )

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

### ■ チタン原料(B)系の Rietveld 解析

表 6 にチタン原料 B 系の解析結果を示す。主相を  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、第 2 相を  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  とした多相解析で、 $\text{Li}/\text{Ti}=0.80 \sim 0.84$  の全てのサンプルで良好なフィッティングを行うことができ、X 線回折では困難であった不純物相の定量評価を行うことができた(Composition rate)。

表 6 チタン原料 B 系の Rietveld 解析結果

Li/Ti		0.80	0.81	0.82	0.83	0.84
<b>第1相</b>						
a=b=c (Å)		8.360879(8)	8.360900(9)	8.360886(9)	8.360897(9)	8.360892(9)
V (Å <sup>3</sup> )		584.46	584.47	584.46	584.47	584.46
fractional coordinate of Oxygen x,y,z		0.26251(2)	0.26255(2)	0.26232(2)	0.26228(2)	0.26233(2)
u		0.01251(2)	0.01255(2)	0.01232(2)	0.01228(2)	0.01233(2)
Li_8a	Bii, i=1,2,3	0.91(3)	1.00(3)	0.97(3)	0.87(3)	0.963(3)
Li_16d	Bii, i=1,2,3	1(4)	1(2)	1(6)	1(9)	1(4)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	0(5)	0(1)	0(4)	0(6)	0(4)
Ti_16d	Bii, i=1,2,3	0.8(4)	0.8(2)	0.9(7)	1(1)	0.8(5)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	-0.1(5)	-0.1(2)	-0.1(4)	-0.1(6)	-0.1(5)
O_32	Bii, i=1,2,3	0.828(5)	0.858(5)	0.840(5)	0.853(5)	0.853(6)
	Bij, ij =1,2,3, i≠j	-0.152(5)	-0.161(5)	-0.185(5)	-0.181(5)	-0.182(5)
R <sub>B</sub> (%)		2.51	2.74	2.04	2.38	2.00
R <sub>F</sub> (%)		6.23	5.60	6.17	5.32	4.84
<b>第2相</b>						
a (Å)		5.07(2)	5.072(8)	5.0692(3)	5.0686(2)	5.0711(4)
b (Å)		8.777(4)	8.776(1)	8.7823(4)	8.7820(3)	8.7752(7)
c (Å)		9.744(2)	9.744848	9.746(5)	9.747(3)	9.7461(4)
β (°)		99.86(4)	99.86(1)	99.863(5)	99.8618(3)	99.847(8)
V (Å <sup>3</sup> )		427.26	427.37	427.48	427.45	427.32
R <sub>B</sub> (%)		50.79	39.52	36.45	31.02	28.69
R <sub>F</sub> (%)		75.99	65.67	74.37	55.82	67.67
ratio of second phase(%)		2.07	2.74	2.65	4.15	5.94
R <sub>p</sub> (%)		8.33	8.46	8.41	8.42	8.43
R <sub>wp</sub> (%)		9.25	9.36	9.22	9.27	9.24
χ <sup>2</sup>		1.72	1.77	1.63	1.60	1.60

図 14~18 に Li/Ti=0.80~0.84 の Rietveld 解析の結果を示す。

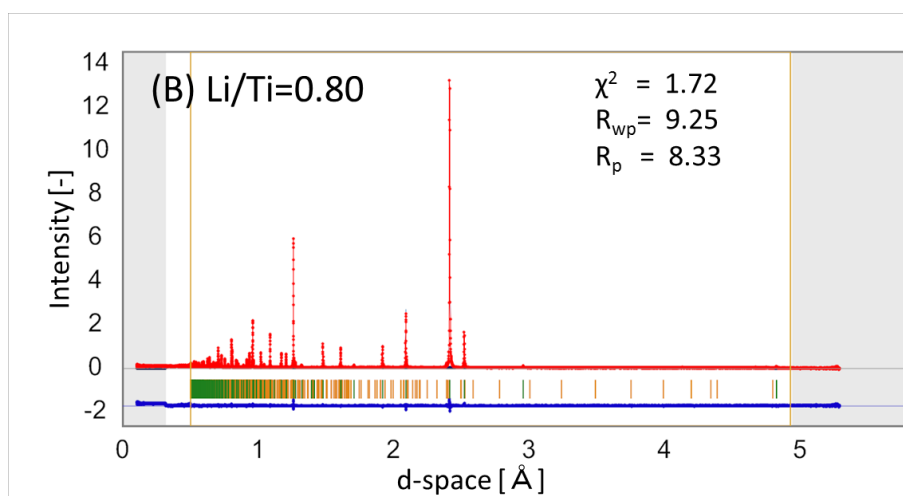


図 14 (B)系 Li/Ti=0.80 の Rietveld 解析パターン

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

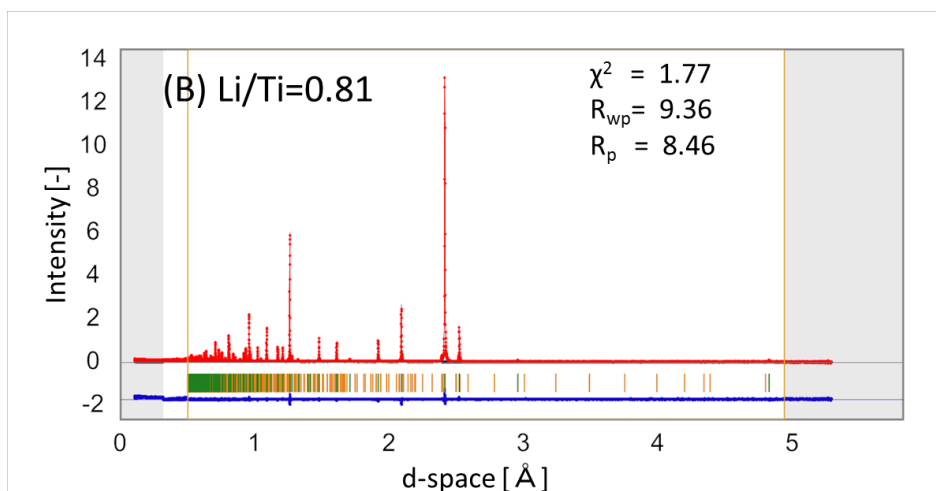


図 15 (B)系 Li/Ti=0.81 の Rietveld 解析パターン

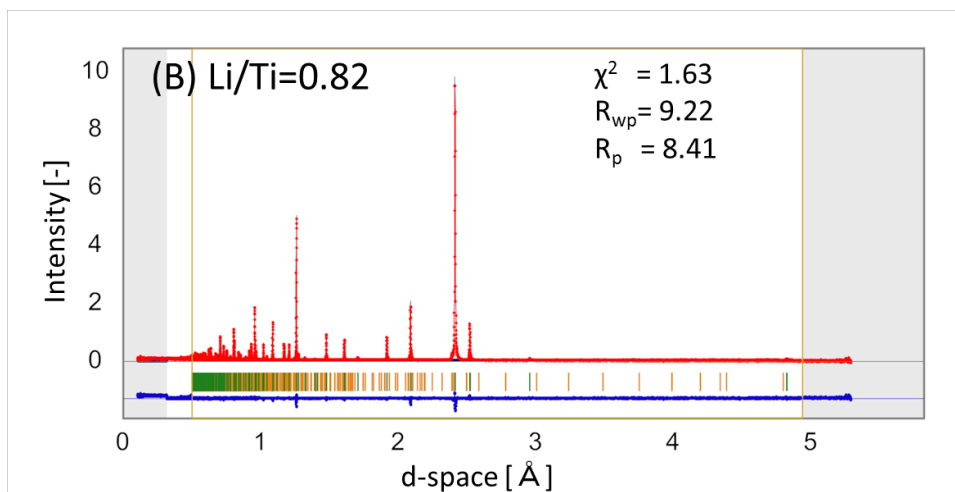


図 16 (B)系 Li/Ti=0.82 の Rietveld 解析パターン

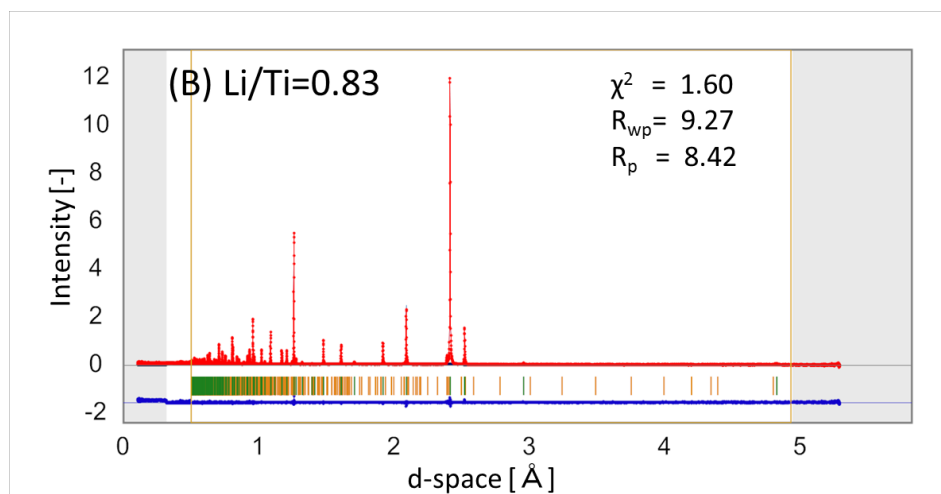


図 17 (B)系 Li/Ti=0.83 の Rietveld 解析パターン

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

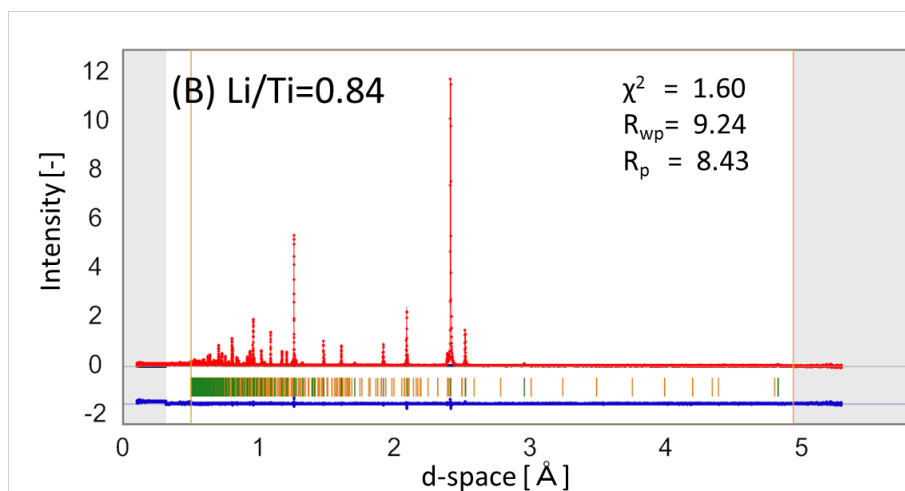


図 18 (B)系 Li/Ti=0.84 の Rietveld 解析パターン

### 2.3. 電気化学特性評価(容量測定)

表 7 に電気化学特性を評価するための試験セルの構成を示す。表 8 には電気化学特性評価の条件を示す。

電極は、N-メチル-2-ピロリドン溶剤中に LTO (sample1-10)、AB (アセチレンブラック)、PVdF (ポリフッ化ビニリデン) を表 7 記載の量を投入後、混合して調液したスラリーを Al 箔 (20 μm) に塗布・乾燥することで作製した。塗布量は電極の単位面積 (cm<sup>2</sup>) 当たり LTO が 10mg 付与されるよう調整した。得られた電極は 12mm φ の大きさに打ち抜き、Al 箔を除く電極の厚みが 50 μm になるようプレスした。

プレスした電極は対極をリチウム金属とした単極セルとし、表 8 に記載の手順に従って電気化学特性の評価を行った。サンプルの容量測定を行う前に、セルが安定して動作するよう、コンディショニングとして 5 サイクルの充放電を実施した。

電池の充放電特性は、活物質の化学組成以外の影響も受けることから、それらの影響を排除するため、低電流で充放電試験を行った (0.1C、10 時間率)。

表 7 試験セルの構成

セル構成	正極	金属リチウム (φ 14mm)
	負極	LTO(sample1-10)/AB/PVdF =88/5/7
	電解液	1M LiPF <sub>6</sub> , EC/DMC=1/2 (v/v)
	セパレーター	PP微多孔膜
	型	2032 コイン

表 8 電気化学特性評価条件

充放電条件	サイクル	目的	充電 (Li挿入)		放電 (Li脱離)		測定温度 [°C]
			Cレト	終止	Cレト	終止	
	1-5	コンディショニング	~0.2	1.0V	0.2	2.5V	25°C
	6	容量測定	0.1	CC_cut	0.1	CC_cut	

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

表 9 にチタン原料(A)系を使用したサンプルの充電容量(Li 挿入側)と Rietveld 解析より算出された第 2 相の割合を示す。表 10 にはチタン原料(B)系を使用したサンプルの容量(Li 挿入側)と Rietveld 解析より算出された第 2 相の割合を示す。どちらの系列のサンプルも  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の増加に伴い電池容量の減少が確認された。なお、本報告において、電池容量は「(A)系 Li/Ti=0.80 サンプル」の活物質重量当たりの容量(mAh/g)を 1 に規格化して示した。

図 19 には Rietveld 解析より算出した  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  含有量と規格化された電池比容量の関係を示す。図中の破線は、電池容量の減少が活物質に含まれる電気化学的に不活性な第 2 相によって生じると仮定し、(A)系、(B)系すべてのサンプルに対して、以下の式(1)より算出した計算値であり、Rietveld 解析で算出した不純物相の関数である。

$$\text{「(A)系 Li/Ti=0.80 サンプルの容量」} \times (1 - \text{「ratio of Li}_2\text{TiO}_3\text{」}) \cdots (1)$$

式(1)の計算結果(破線)は A, B 両系列の容量低下を概ね再現できており、この組成領域における容量低下が、Li/Ti の増加によって電気化学的に不活性な  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  量が単調(線形)に増加するというモデルで説明できることを示唆している。この不純物相が増加する挙動をラボの X 線で定量的に評価することは困難であり、BL20 を利用することで初めて評価することが可能となった。

表 9 チタン原料(A)系サンプルの容量(Li 挿入側)

A系 Li/Ti	充電容量 実測値	ratio of $\text{Li}_2\text{TiO}_3$
0.80	1.0000	0.61%
0.81	0.9883	2.09%
0.82	0.9838	2.14%
0.83	0.9734	3.79%
0.84	0.9582	6.86%

表 10 チタン原料(B)系サンプルの容量(Li 挿入側)

B系 Li/Ti	充電容量 実測値	ratio of $\text{Li}_2\text{TiO}_3$
0.80	0.9936	2.07%
0.81	0.9788	2.74%
0.82	0.9760	2.65%
0.83	0.9633	4.15%
0.84	0.9497	5.94%

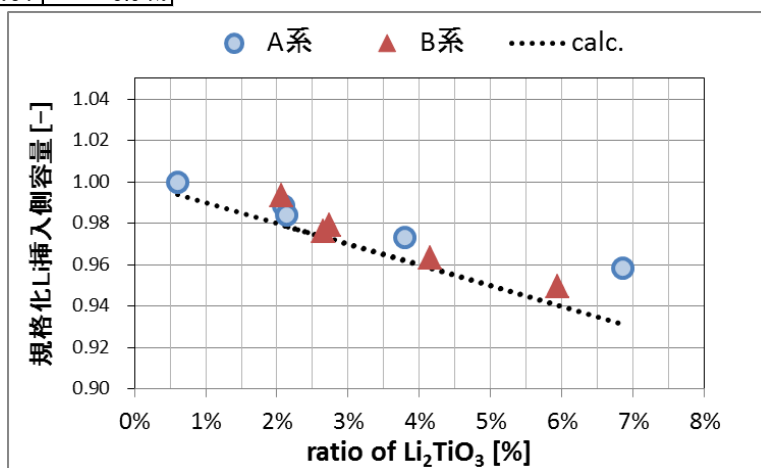


図 19 Rietveld 解析より算出した  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  量と Li 挿入側容量の関係

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

### 2.4. 結論

- 陽子ビーム出力約 300kW の運転条件において、同位体濃縮していない Li 原料で作製した試料約 1g に対し、室温、ダブルフレームモード(D.F.)で中性子粉末回折をおこなったところ、概ね 20 分程度で Rietveld 解析を行うのに十分な強度のデータを得ることができた。今回解析を行ったところ、シングルフレームモード(S.F.)+90° バンク検出器で十分解析を行うことができ、また、今後陽子ビームの出力が 1MW に引き上げられれば、1 サンプル当たりの測定時間をさらに短縮できると考えられる。
- BL20 の利用により、実験室の X 線では定量的な評価が困難であった不純物相( $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)を定量的に評価することができた。Rietveld 解析より算出した含有率をもとに電池容量を計算したところ、実際の容量低下をうまく再現することができた。

### 2.5. 課題

- ・Li や O の占有率や熱振動因子の精密化を行い、他の電池特性(入出力特性や保存性)との相関について調査する。
- ・Li/Ti=0.80 以下の領域における不純物状態の評価

### 参考文献

- 1) F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- 2) Samuel, T. Murphy.; Nicholas, D.M.Hine. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1629-1638