

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26810122

研究課題名(和文)黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応に関する基礎研究

研究課題名(英文) Study on the electrochemical anion intercalation/de-intercalation mechanism into graphite electrode in organic solutions

研究代表者

嵯峨根 史洋 (Sagane, Fumihito)

静岡大学・工学部・講師

研究者番号：70443538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：黒鉛電極におけるアニオン挿入脱離反応について調べた。アニオン挿入過程の活性化エネルギーは小さな値を示したことより、溶媒との相互作用が極めて小さく、脱溶媒和過程が律速でないことを明らかとした。さらに活性化障壁は黒鉛電極側にあることを見出した。また、黒鉛電極の加圧状態が挿入脱離反応に及ぼす影響を調べたところ、加圧によってアニオン挿入脱離反応は抑制されたことより、黒鉛構造の再配向が活性化障壁であることが示唆された。また、拡散係数はLi<sup>+</sup>イオンよりも1桁程度大きく、固体内拡散においても高速充放電に有利であることが明らかとなった。これらの知見はアニオンを反応主とする新たな蓄電デバイス開発の基礎となる。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical anion intercalation/de-intercalation reaction into graphite electrode in organic electrolyte solutions was studied. The interfacial activation energy showed much smaller than that of Li<sup>+</sup>. This is because of the weak interaction between anion and solvent species and as the result, the rate determining step is no longer the de-solvation process and the activation barrier would be on the graphite side, i.e., the solvation process is the rate determining.

The anion intercalation was suppressed by the pressure apply on the graphite electrode. Therefore, the activation barrier on the graphite was correlated with the re-orientation of the graphene layers. Moreover, the diffusion coefficient of TFSAnion was over 1 order larger than that of Li<sup>+</sup>. These results indicate that the anion intercalation reaction will be attractive for high power batteries. Besides, the results also will promote the science concerning the anion intercalation into graphite.

研究分野：電気化学

キーワード：インターカレーション反応 黒鉛 アニオン 速度論

1. 研究開始当初の背景

黒鉛電極へのイオンの電気化学的挿入脱離反応はこれまでに数多く調べられてきた。特に、リチウムイオン電池における黒鉛負極へのリチウムイオンの挿入脱離については、いまだに膨大な研究がなされている。現在広く受け入れられているリチウムイオンの挿入脱離反応における速度論的解釈は、電解液中で溶媒和されたリチウムイオンが黒鉛に挿入される際の脱溶媒和過程が電荷移動過程の律速段階となるものである。一方、黒鉛電極に“アニオン”が挿入脱離する際は、脱溶媒和反応が生じない、あるいは速い過程である(アニオンと有機溶媒とのイオン-双極子相互作用が弱い)ため、黒鉛電極へのアニオンの挿入脱離反応が非常に高速に進行すると考えられる。

黒鉛正極へのアニオン挿入脱離反応を利用するエネルギーデバイスとしては、負極にカチオンの吸脱着を利用したハイブリッドキャパシタが考案されている。アニオンが黒鉛電極に挿入する電位は 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 以上と、リチウムイオン二次電池の正極よりも高電位であるため、アニオン挿入脱離反応を正極に利用する事で高エネルギー密度を有する蓄電デバイスの開発が期待される。アニオン挿入脱離反応を高速化できれば高エネルギー密度と高出入力密度を併せ持つことが可能であるが、その速度論については国内外の研究を俯瞰しても全く調べられていない。どのようなアニオンを用いたときに、ハイブリッドキャパシタの特性が速度論的に向上するかも全く未解明である。また、黒鉛中のアニオンの拡散挙動についてもよく分かっていない。これらの点を基礎的に系統立てて調べることにより、ハイブリッドキャパシタの高速充放電反応に対する設計指針を与えることもできる。

2. 研究の目的

本研究では黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応の高速化を目指し、反応速度に及ぼす因子の解明を目的とした。この反応機構を明らかにするため、黒鉛電極への挿入脱離過程を「電極/電解液界面における相間移動」と「黒鉛電極バルク中での移動」に大別した。前者においては活性化エネルギーに着目し、アニオン種および電解液の物性が及ぼす影響を系統的に調べた。後者においては拡散係数に着目し、アニオン種のサイズならびに黒鉛電極の構造との相関関係を得た。界面・バルクそれぞれの観点から速度論的な議論を行うことで反応メカニズムを明確にし、速度論的に有利となる電気化学系の設計指針を得た。

3. 研究の方法

(1) アニオン挿入脱離反応における活性化エネルギーの導出

電池系では黒鉛粉末を導電助剤や結着剤と混練した合剤電極を用いているが、表面積

が増大するため電荷移動抵抗を正確に見積もることが困難である。そこで高配向性熱分解黒鉛(HOPG)をブロック電極として用い、活物質のみの電気化学特性を評価することに成功した。リチウムイオン二次電池では  $\text{LiPF}_6$  を用いることが専らであるが、ポストリチウムイオン電池への展開を考慮すると、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$  (TFSA<sup>-</sup>) が最も汎用性が高い。そこで TFSA<sup>-</sup> を主たるアニオン種とし、交流インピーダンス法によって電荷移動抵抗を見積もり、その温度依存性より活性化エネルギーを算出した。また比較として水溶液中でのアニオン挿入脱離反応についても調べた。

(2) 加圧環境における黒鉛電極へのアニオンインターカレーション反応

リチウムイオンの挿入による体積膨張は 10 % 程度であるのに対し、アニオン挿入による体積膨張は 100 % を超えることが報告されている。このような大きな層間距離の広がりがある場合、アニオン挿入の活性化障壁に影響を与えることが予測される。そこで黒鉛電極を外部から加圧し、アニオン挿入脱離の速度論について検討した。

(3) 黒鉛電極内でのアニオンの拡散挙動

TFSA<sup>-</sup> の黒鉛内での拡散係数を GITT 法 (galvanostatic intermittent titration technique) により求めた。TFSA<sup>-</sup> の挿入電位は 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 以上と高いため、電解液の酸化分解が懸念される系では正確な表は困難である。そこで本研究では耐酸化性に優れたスルホランを溶媒とした。電極はグラファイト:カーボンブラック:カルボキシメチルセルロース=90:5:5(重量比)とした合剤電極を用いた。

4. 研究成果

(1) アニオン挿入脱離反応における活性化エネルギーの導出

リチウムイオンとの比較

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSA}$ /炭酸プロピレン(PC)における黒鉛電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す。TFSA<sup>-</sup> の挿入/脱離に起因する酸化還元電流が 4.5 V 付近に認められ、可逆的な挿入脱離反応が確認された。交流インピーダンス測定の結果を図 2 に示す。開回路電位ではブロッキングの挙動を示し

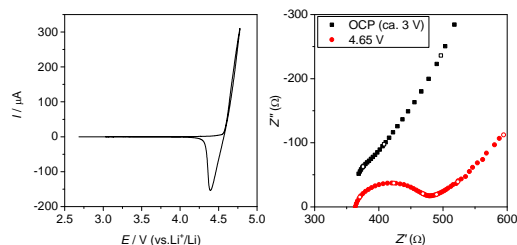


図 1  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSA}/\text{PC}$  における黒鉛電極の CV  
図 2  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSA}/\text{PC}$  における交流インピーダンスプロット

たのに対し、4.65 V では1つの円弧成分が認められた。これは4.5 V 以上で酸化電流が確認されたCVの挙動と一致していることより、得られた円弧成分はTFSA<sup>-</sup>が黒鉛電極に挿入脱離する際の電荷移動抵抗であることが帰属できた。また、電荷移動抵抗の温度依存性はアレニウス型となり、直線の傾きから界面イオン移動の活性化エネルギーとして28 kJ mol<sup>-1</sup>を得た(図3)。この値はリチウムイオンが脱溶媒和過程を伴って黒鉛電極に挿入される際の値(50~60 kJ mol<sup>-1</sup>)と比べ著しく小さく、溶媒と共挿入する際の値(25 kJ mol<sup>-1</sup>)に近い。以上の結果より、有機電解液中でTFSA<sup>-</sup>アニオンは溶媒和されておらず、活性化エネルギーが著しく小さな値を示したものと考えられ、研究開始当初の仮説を支持する結果を得た(図4)。

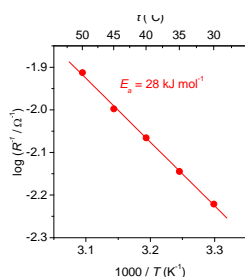


図3 HOPG/PC 界面におけるTFSA<sup>-</sup>移動抵抗の温度依存性

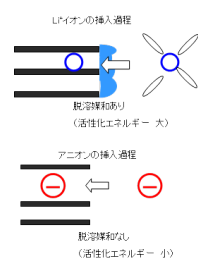


図4 Li<sup>+</sup>イオンとアニオンの挿入過程の違い

### アニオンのイオン半径と挿入脱離反応の相関

上述のとおり有機電解液中におけるTFSA<sup>-</sup>アニオンの挿入脱離時の活性化エネルギーは、脱溶媒和過程を伴うリチウムイオン

表1 アニオン種のサイズとE<sub>a</sub>の相関

アニオン種	イオン半径(nm)	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
TFSA <sup>-</sup>	0.325	28
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.270	25
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.237	24
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.229	20

と比べ非常に小さな値を示した。交流インピーダンス測定で得られる電荷移動抵抗はアニオンの挿入/脱離どちらの過程も含まれるため、得られた活性化障壁が電解液側によるものであるか、あるいは黒鉛電極側にあるかを判断できない。そこで種々のアニオン種を用いて活性化エネルギーを比較し、アニオン挿入脱離過程の活性化障壁について議論した。1 mol dm<sup>-3</sup>濃度のリチウム塩を溶解させたPC電解液における結果を表1にまとめる。一見するとイオン半径とともに活性化エネルギーが増大しているように判断できるが、アレニウスプロットで得られる活性化エネルギーの精度は高くなく、特に値が低い場合の比較は慎重に行われるべきである。そこで活性化障壁が電極・電解液のどちらに存在するのかを詳細に調べるために、電解液溶媒が活性化エネルギーに及ぼす影響について議論した。

### 水溶液におけるアニオンインターカレーション反応

電解液中におけるアニオン・溶媒間の相互作用は、溶媒のアクセプター数に関連付けられる。有機溶媒のアクセプター数は一般的に小さく、PCでは18.3である。ドナー数やアクセプター数はあくまで指標であるため数値のわずかな大小関係で相互作用と関連付けることは適切でない。これに対し水のアクセプター数は54.8と非常に大きく、アニオンとの相互作用も有機溶媒に比べ著しく大きい。そこで水溶液中におけるアニオンインターカレーション反応に着目し、アニオン・溶媒間の相互作用が界面イオン移動の速度論に及ぼす影響について調べた。

図5(a), (b)に1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>(aq)、1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>-PCにおけるHOPGのCVをそれぞれ示す。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の挿入脱離電位は水溶液、有機電解液に関わらず4.75 V付近で確認された。水のように小さな分子がアニオンと強く相互作用した場合、脱溶媒和を伴わずに共挿入することが考えられるが、その際は反応電位が低下する。従って水溶液においても脱溶媒和を伴ったインターカレーション反応であることが明らかとなった。一方、挿入脱離による電流値は水溶液系で著しく大きな値を示した。これは水溶液の粘性が低いこと、リチウム塩の解離度が高まっているため、同じ濃度でもイオン伝導率が異なることによるものと考えられる。同様の議論は図6に示す電荷移動抵抗についても適用でき、水溶液を用いることで低抵抗なアニオンインターカレーション反応が実現される。

水溶液におけるClO<sub>4</sub><sup>-</sup>挿入脱離反応に対するアレニウスプロットを図7に示す。活性化エネルギーは19 kJ mol<sup>-1</sup>となり、PCにおける活性化エネルギー24 kJ mol<sup>-1</sup>と大きな差は認められなかった。上述のとおり水のアクセプ

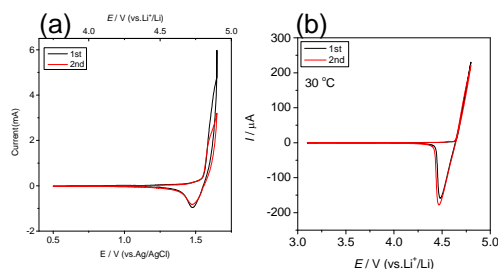


図5 (a) LiClO<sub>4</sub>(aq) および (b) LiClO<sub>4</sub>/PC におけるHOPGのCV

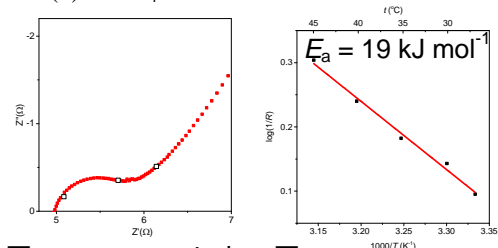


図6 LiClO<sub>4</sub>(aq)における交流インピーダンスプロット

図7 HOPG/LiClO<sub>4</sub>(aq)におけるClO<sub>4</sub><sup>-</sup>移動抵抗の温度依存性

ター数は PC よりも著しく大きいことを考慮すると、脱溶媒和過程が活性化障壁であれば水溶液系の活性化エネルギーは PC よりも大きくなることが予想され、本実験結果を説明できない。以上の議論より、水溶液及び有機電解液においてはアニオン 溶媒間の相互作用は極めて小さく、結果として脱溶媒和過程はもはや活性化障壁とならない、すなわち、活性化障壁は黒鉛電極側にあることが示唆された。固体側の活性化障壁についての議論は項目(2)にて行う。

### 塩濃度と界面イオン移動との相関

研究代表者はこれまで、固/液界面におけるリチウムイオン移動と塩濃度との相関について調べてきた。その結果、比較的低濃度の領域においては、界面イオン移動の活性化エネルギーは塩濃度に依らず一定であったのに対し、 $\text{Li}^+$ /溶媒のモル比が 1/3 以下となるような濃厚溶液においては活性化エネルギーが増加することを見出している。また、この原因として、電解液中のリチウムイオンの環境が、溶媒分子による溶媒和状態からアニオンとのイオン対に変化したことによると結論付けている。この結果は、溶液側の活性化障壁は塩濃度によって変化しうることを示している。そこでアニオン挿入脱離反応について塩濃度の依存性を検討し、活性化障壁を溶液側に持たせることが可能であるかについて調べた。

$\text{LiTFSA-PC}$ 、 $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  それぞれにおける活性化エネルギーの濃度依存性を表 2 に示す。表 2 には比較として、固体電解質/電解液界面における  $\text{Li}^+$  移動の結果も併せて記載している。 $\text{LiTFSA-PC}$  では、 $\text{Li}$  塩/PC のモル比が 1/4 よりも濃くなることで段階的に活性化エネルギーが増大していることが分かる。活性化エネルギーが濃度依存性を示したことより、濃厚溶液においてはアニオンインターカレーション反応も活性化障壁が溶液側に移ることが明らかとなった。

表 2 塩濃度と活性化エネルギーの相関

salt/PC (mol)	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$		
	TFSA <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup> (solid/liquid)
1/11.8	28	24	53
1/6	28	26	
1/4	32	38	
1/3	38	X	57
1/2	45	X	68

ここで  $\text{Li}^+$  の結果と比較すると、溶液中のアニオンの相互作用に関して興味深い考察が得られる。 $\text{Li}^+$  では  $\text{Li}$  塩/PC のモル比が 1/3 となるまで活性化エネルギーに変化がなく、1/2 で急激に上昇しているのに対し、TFSA<sup>-</sup> アニオンは連続的な変化を示している。溶液中のイオンの配位状態を調べるためにラマン分光測定を行った結果を図 8 に示す。740  $\text{cm}^{-1}$  付近に認められるピークは TFSA<sup>-</sup> アニオ

ンの C-F 振動に帰属される。1/11.8 のモル比では周囲との相互作用が極めて小さいフリーアニオンを示すラマンシフトにピークを持つが、1/4 以降では 754  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが確認された。これはカチオンと直接相互作用した接触イオン対に帰属されるものであり、モル比 1/4 以降では  $\text{Li}^+$  イオンとイオン対を形成した TFSA<sup>-</sup> が存在していることを意味する。フリーアニオンは 1/3 でも存在が確認される一方、1/2 のモル比ではピークが消失しており、すべての TFSA<sup>-</sup> が接触イオン対を形成していることが分かる。 $\text{Li}^+$  イオンに着目すると、1/3 までは PC 溶媒のみと相互作用した  $\text{Li}^+$  と、イオン対を形成した  $\text{Li}^+$  の 2 種類が存在する。複数の配位状態が混在した場合、界面イオン移動は、より活性化エネルギーの低いものが優先して起こる。モル比 1/2 のみで活性化エネルギーの上昇が認められたことより、1/3 までは PC のみと相互作用した  $\text{Li}^+$  イオンが層間移動し、相互作用の大きな接触イオン対を形成した  $\text{Li}^+$  イオンは 1/2 でのみ相間移動すると結論付けることができる。

しかしながら、同様の議論をアニオンに適応すると実験結果と矛盾が生じる。すなわち、 $\text{Li}^+$  イオンと同じメカニズムであるとすれば、TFSA<sup>-</sup> もモル比 1/2 まで活性化エネルギーは一定でなければならない、かつ、1/2 の値も  $\text{Li}^+$  と同じでなければならない。

まず活性化エネルギーが連続的に変化する要因について考える。低濃度の場合、電解液中でアニオンが主として相互作用するのは溶媒和された  $\text{Li}^+$  イオンであるが、 $\text{Li}^+$  の電解は溶媒によって遮蔽されており、その相互作用は小さい。これが活性化障壁が固体側に存在する要因であるが、塩濃度の上昇とともにアニオンの周囲に存在する溶媒和リチウムイオンの数が増加するだけでなく、その距離が縮まる。この結果としてアニオンの活性化エネルギーは段階的に変化するものと考えられる。一方、 $\text{Li}^+$  イオンは第一溶媒和圏の PC との相互作用が支配的であり、塩濃度の増加によるアニオンとの相互作用の変化を受けにくく、塩濃度依存性を示さないと考えられる(図 9)。

次にイオン対が支配的となるモル比 1/2 において活性化エネルギーが異なる点について述べる。接触イオン対を形成した  $\text{Li}^+$  イオンは溶媒とも相互作用した状態にある。界面

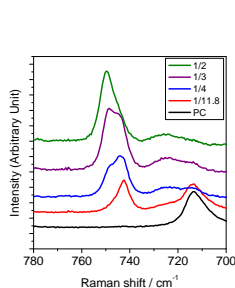


図 8  $\text{LiTFSA/PC}$  のラマンスペクトル

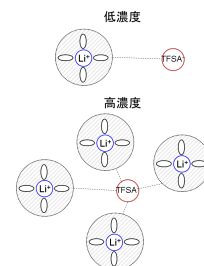


図 9 溶液中でアニオンが受ける相互作用

イオン移動には脱溶媒和と脱アニオンの過程が必要となるが、より相互作用の小さい脱溶媒和が初めに起こり、脱アニオンは最後の過程となるのが容易に想像される。脱溶媒和が起こると  $\text{Li}^+$  の周囲の立体障害が緩和されるため、アニオンは  $\text{Li}^+$  により近づくことが可能となり、結果として相互作用はバルク状態よりも強くなる。これに対しアニオンインターカレーションでは、TFSA<sup>-</sup>アニオンはバルク状態での  $\text{Li}^+$  との相互作用を切るのみで相間移動が可能である。従って同じ  $\text{Li}^+$  - TFSA<sup>-</sup> のイオン対であるにもかかわらず、その相互作用を切るために必要な活性化エネルギーに相違があるものと考えられる (図 10)。

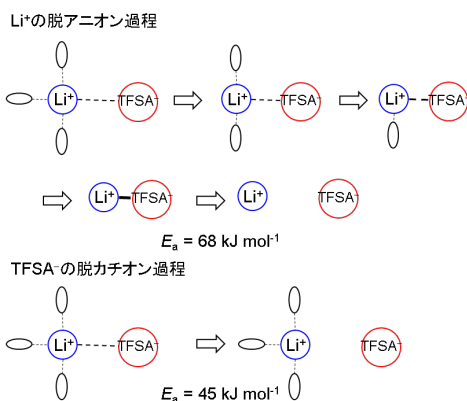


図 10 イオン対を形成する場合の  $\text{Li}^+$  イオン、アニオンそれぞれの相間移動メカニズム

$\text{LiClO}_4$ -PC においても活性化エネルギーの濃度依存性が確認されたが、モル比 1/3 の濃厚溶液では挿入脱離反応が不明瞭となり、1/2 では全く挿入が確認されなかった。この詳細は明らかでないが、 $\text{LiTFSA}$ -PC と比較して活性化エネルギーの上昇幅が大きいことを考慮すると、濃厚溶液では活性化障壁が著しく大きくなり、速度論的に不活性な反応になったものと推測される。研究代表者はこれまで  $\text{LiClO}_4$ -PC 濃厚溶液における  $\text{Li}^+$  イオン移動について  $64 \text{ kJ mol}^{-1}$  の値を報告しているが、これは固体電解質/電解液界面での結果である。黒鉛電極では脱溶媒和を伴わずに共挿入する場合もあり、イオン対を形成したまま黒鉛電極へ挿入されるのかなど、さらなる検討が必要となる。

いずれにせよ塩濃度と共に活性化エネルギーが変化したことより、アニオン挿入脱離反応の活性化障壁は  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  程度では固体側にあるものの、電解液中の相互作用の強さによって溶液側に依存しうることが明らかとなった。

(2) 黒鉛電極の加圧状態がアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響

上述のとおり、黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応の活性化障壁は、黒鉛電極側にあることが示唆された。そこで黒鉛電極を加圧し、

アニオン挿入による相関距離の広がりや外部から抑制することで、挿入脱離反応の速度論に与える影響を調べた。

加圧状態を数値化するため、図 11 に示すような電気化学セルを考案した。図 11(a) は黒鉛電極の加圧部を示したものである。HOPG のベール面を、上部に設置されたパネにより加圧する。アニオン挿入反応は  $4.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 以上の高い電位で起こるため、パネの腐食を防ぐために Pt 板を介している。これを図 11(b) のような三電極セルに組み込み、セル高さ L からパネの自然長、ばね定数を加味することで黒鉛電極への加圧状態を数値化した。

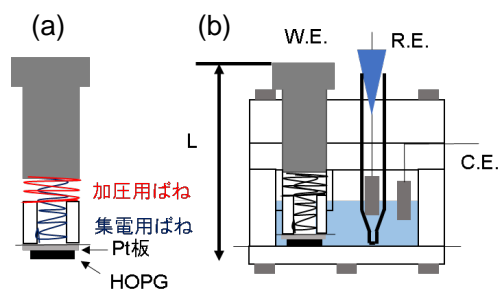


図 11 考案した加圧用電気化学セル

図 12(a) に示すサイクリックボルタモグラムは、 $0.57 \text{ MPa}$  の加圧状態で  $\text{TFSA}^-$  の挿入脱離を行った後、 $0.34 \text{ MPa}$  の加圧で挿入脱離させたものである。ともに  $\text{TFSA}^-$  挿入脱離に対応する酸化還元電流が認められたが、その電流値は高加圧において著しく小さな値となった。本測定は全く同一のセルで行っており、反応面積が厳密に統一されている。従って電流値の増減は加圧環境の変化に起因するものであり、アニオン挿入脱離反応が加圧によって抑制されていることが明らかとなった。電極反応におけるアニオンの移動過程は i) 黒鉛/電解液界面の相間移動および ii) 黒鉛電極内の固体内拡散に分けることができる。加圧環境がどちらの過程に影響するのかを確認するために、交流インピーダンス測定およびエクス線回折測定によるステージ形成について調べた。

$4.75 \text{ V}$  における交流インピーダンスプロットを図 12(b) に示す。いずれの加圧環境でも電荷移動抵抗に帰属される円弧成分が確認さ

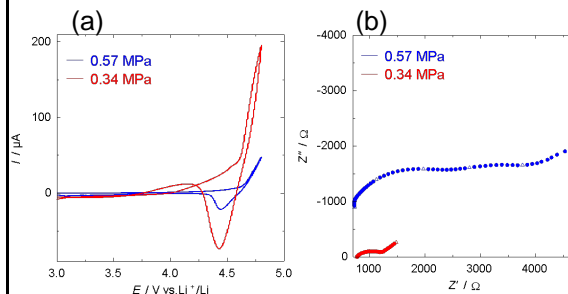


図 12 加圧環境下における HOPG の(a)CV および(b)交流インピーダンスプロット

れるが、高加圧条件では電荷移動抵抗が著しく増加していることが分かる。また、円弧成分が複数見られることより、複数あるいは多段階の挿入過程を経ることが示唆された。電極反応がアレニウス型と仮定すると、電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )は  $1/R_{ct} = A \exp(-E_a/RT)$  であらわされる。本系では電極面積を統一できており、前指数項  $A$  は等しい。従って電荷移動抵抗の増減は活性化エネルギーに由来することが分かる。すなわち、黒鉛電極の加圧によって反応が本質的に起こりにくくなったことを意味しており、アニオン挿入に伴う黒鉛層間距離の拡大が抑制されたことが要因と考えられる。

加圧環境が固体内拡散に及ぼす影響を調べるため、4.75 V で所定の時間定電位保持した後の黒鉛電極をエックス線回折により調べた。電極を加圧しない場合、48 時間の定電位保持によってステージ 3 に帰属されるパターンが観測された。一方、加圧環境では 100 時間定電位保持してもステージ 4 にとどまり、ステージ 3 の形成には 150 時間の定電位保持が必要であった。電荷移動過程も加圧によって抑制されるため単純な比較はできないが、電極内拡散も加圧によって制限を受けたものと考えられる。また、加圧環境での測定後の黒鉛電極は激しく剥離していた。これは固体内の拡散が加圧によって抑制されたまま電荷移動によりアニオンが連続的に挿入され、結果として安定構造を維持できず剥離に至ったものと考えられる。

アニオン挿入脱離による黒鉛電極の膨張収縮は電池材料として考えた場合にサイクル劣化を引き起こす主要因となる。その抑制には外圧による物理的な手法が簡易であるが、本研究結果は、物理的な抑制はグラファイト構造の破壊につながることを示唆しており、実用的な手法でないことを意味する。化学的な表面被膜による膨張の抑制やアニオン挿入反応の効果的な利用方法の検討が必要となる。

### (3) 黒鉛電極内でのアニオンの拡散挙動

黒鉛電極内の拡散係数を GITT 法によって求めた。GITT 法は微量な電気量を印加することで電極にイオンを挿入させ、拡散が完了するまでの変化を求める手法である。HOPG は数 mm 程度の拡散距離を有しており、GITT の適応は困難であるため、本研究には黒鉛粉末からなる合剤電極を用いた。なお、前項で用いた加圧系セルは合剤電極に適用できない構造であるため、本研究は無加圧の条件でのみ実施した。

GITT 法による電位 - 時間変化及び算出した拡散係数を図 13 に示す。図 13(a)より、電流の印加と共に段階的な電位の上昇および TFSA<sup>-</sup> の固体内拡散による電位降下が認められることより、正常な GITT 測定が行えていることが確認できる。拡散係数は図 13(b)に示す通り、TFSA<sup>-</sup> の挿入量と共に変化し、お

よそ 20 mA h g<sup>-1</sup> までに観測される 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> と、40 mA h g<sup>-1</sup> 以降に観測される 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> の領域に大別された。30 mA h g<sup>-1</sup> 付近にみられる急激な変化は Li<sup>+</sup> の挿入においても確認されており、イオンの挿入によるステージ構造の変化に対応すると考えられる。得られた拡散係数は、ハイパワー用リチウムイオン二次電池の電極として用いられている Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> における Li<sup>+</sup> の拡散係数 (10<sup>-10</sup> ~ 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>) と比べて 1 桁程度大きな値となった。固体内の拡散係数を厳密に議論できる測定方法は確立されておらず、本結果だけをもって TFSA<sup>-</sup> の拡散が Li<sup>+</sup> よりも速いと結論付けることは適切でないが、少なくともハイパワー用電極と同程度の速い拡散挙動を示すことは明らかである。以上の結果より、固体内拡散の観点からも、アニオン挿入脱離反応を利用した蓄電デバイスは高速充放電特性に優れることが期待できる。

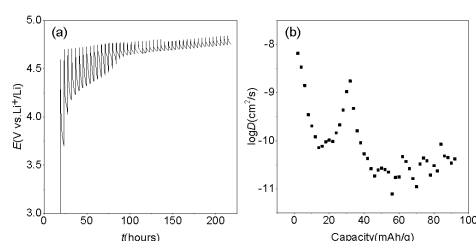


図 13 GITT により得られた(a)電位時間曲線および(b)TFSA<sup>-</sup>の拡散係数

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

- 1) 嵯峨根史洋、宮崎晃平、福塚友和、安部武志「濃厚溶液中における黒鉛電極根のアニオン挿入反応」第 41 回炭素材料学会 2014 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

嵯峨根 史洋 (SAGANE, Fumihiro)

静岡大学・工学部・講師

研究者番号：70443538

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし