

- ・測定法により輸率が大きく異なる点がよく分かりました。実際の電解液(>1M)では磁場勾配 NMR や超低周波交流インピーダンスと直流分極法で算出される値が一致しないのは仕方がないのですが、同じ測定方法であれば、サンプル間の輸率の大小は議論しても差し支えないのでしょうか？あるいは、濃厚塩の直流分極法による評価のように、サンプルによっては議論すべきでない場合もあるのでしょうか？

ご質問どうもありがとうございます。希薄溶液でない場合、今回の直流分極法で測定した値は厳密な意味では輸率とは言えませんが、アニオンブロッキング状態（リチウムイオン電池と同様の状態）でのリチウム伝導性電解質の輸送特性を特徴づける値として議論できると考えています。ですので、同じ測定方法であれば、大小を比較できると考えています。今回の方法で求めた値は輸率ではなく、“current fraction”と呼ぶべきという考えもでございます（Balsara et al., J. Chem. Phys. 151, 020901 (2019)）。今回、直流分極から得られた値とその他の実験データを用いて、真のリチウムイオン輸率を算出する方法についても提案されています（例えば、Newman and Balsara, J. Electrochem. Soc., 165, A3014 (2018)）。

- ・測定対象のサンプルが複合体（例えば高分子とセラミックスのコンポジットなど）で、内部に存在するリチウムイオン経路（機構）が複数ある場合、直流分極法で得られる輸率は何を反映していると考えれば良いのでしょうか？例えば輸率が大きく異なる成分が2種ありいずれも共連続だと仮定した場合、輸率の低い方、両者の中間の値、電極近傍に多く存在する成分の値など、測定によって得られる輸率の値を支配しそうな要素があれば教えてください。

セラミックス（無機固体電解質でしょうか？）と高分子間の界面抵抗もコンポジット電解質の抵抗として入ってくると思いますので、非常に難しい問題だと思います。例えば、高分子|セラミックス|高分子のような3層構造のように系をシンプルにして実験されるのは如何でしょうか。明確なお答えができず申し訳ございません。

- ・直流分極法にて測定をする際に Li の対称セルを組んでから安定化に時間を要するというお話がありましたが、界面抵抗が変化するという事は具体的に何が起きているのか、また、界面抵抗は大きくなることも小さくなることもある、とのことでしたが、なにが界面抵抗の増減に寄与しているのか、ということをお教え頂きたいです。

リチウム金属界面と電解質材料が反応して SEI と呼ばれる被膜を形成するために界面抵抗が変化します。サンプルによりますが、リチウム金属と電解質が反応し続け、被膜が厚くなると抵抗が大きくなる傾向にあると思います。逆に薄い被膜が形成されると界面

抵抗が小さくなると思います。

- ・直流分極法で輸率を測定する際、直流分極測定中に Li の溶解・析出によって Li 表面状態が変化するということはないのでしょうか。
その場合、長時間保持しても電流値が安定しないということが起こるのでしょうか。
これまでに同じ方法で輸率の測定を試みたことがあります。特に分極電圧を大きくした際、直流分極中にいったん電流値は低下するもののその後徐々に電流値が上昇するという現象が見られ、輸率の算出ができませんでした。
Li の溶解析出でないとしたら、どのような要因がありますでしょうか。

大きな分極電圧で長時間分極した場合、表面状態が変わり電極面積が変化するため、電流値が変化することもあると思います。電流値の上昇はリチウムの溶解析出によって電極面積が増加して、界面抵抗が低下した要因以外に電解質の分解による要因もあるかと存じます。この方法で輸率を求める際の問題の一つだと思います。今回後半にご紹介した超低周波インピーダンス法もご検討されては如何でしょうか。交流で行えば、溶解析出に伴う電極面積の変化はある程度抑えられるかもしれません。その他の方法としては、予めリチウム金属上に異なる電解液中で安定な被膜を形成させ、それを直流測定に用いるなどの方法も有用かもしれません。

- ・今回の実験では、ナイキストプロットで大きい円弧と小さい円弧が見られています。これはそれぞれの Li 電極表面の電荷移動抵抗を示していますでしょうか。
もしそうでしたら、完全な対称セルにはなっていないということなのでしょうか。
輸率の算出に用いる R_i はどこのインピーダンスを用いればよいのか、教えてください。

円弧の同定については詳しく検討していませんが、それぞれリチウム金属上の被膜抵抗と電荷移動抵抗であると考えています。 R_i の確認は、例えば、ブロッキング電極などで同様のインピーダンス測定を行ってナイキストプロットを確認し、リチウム対称セルで測定した際に新たに生じたものを R_i とすることができるかと存じます。

- ・実験中で、直流分極測定後のインピーダンス測定でバイアスを 0V vs. Reference と設定していますが、直流分極電圧と同じ 10mV のバイアスを印可しなくてよいのでしょうか。
インピーダンス測定中に分極状態が緩和してしまうことはないのでしょうか。
また、インピーダンス測定の振幅も 10mV ですが、電圧走査が分極状態に影響することはないのでしょうか。

ご質問どうもありがとうございます。論文等では詳しく記載されていないので、今回はご

説明いたしませんでしたが、直流分極測定後のインピーダンス測定のバイアスは 10 mV vs. Reference とした方が良くと存じますし、今回の結果データは 10 mV vs. Reference にして測定したものを掲載しています。ただ、今回のサンプル中の塩の拡散係数は $0.69 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、バイアスを 0V vs. Reference としても分極が緩和する前にインピーダンス測定が行われ、輸率の値は同じになります。この測定では、交流の振幅も直流の分極電圧も微小な値を用いることで、分極状態の変化を出来るだけ小さくして、それらの輸率への影響を小さくして測定しているということだと思います。

- ・ 直流分極測定による輸率の測定では、他の論文を見ても印可分極電圧は 10mV としているものが多いように思いますが、輸率測定に適切な分極電圧はどのようにしたら判断できますでしょうか。

仰る通り、10-20 mV の分極電圧を用いることがほとんどです。この程度に分極電圧範囲ですと、得られる値に差は無いようです。分極電圧が大きくなりますと、電解質中の塩の濃度勾配も大きくなり、電解質の輸送特性の濃度依存性が輸率の値に大きく影響しますので、小さい分極電圧で測定した場合と異なる値になるかと存じます。同時にリチウム電極表面の変化も大きくなるので、測定自体も難しくなると思います。適切な分極電圧としては、その他の実験データとも比較できる 10-20 mV の分極電圧が良いのではないかと存じます。