

1. 電極電位測定の基礎と実際

~水系・非水系・固体系~ (その2)

- (京都大学) 松本一彦
 - 宮崎晃平
 - 黄 珍光
 - 山本貴之
- (大阪公立大学)作田 敦



This supplementary material is the presentation file provided at the 51st Electrochemistry Workshop held by Kansai in response to the comprehensive paper in *Electrochemistry*, **90(10)**, 102002 (2022) https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66088 entitled,

Electrode Potentials Part 2: Nonaqueous and Solid-State Systems

Jinkwang HWANG,^a Takayuki YAMAMOTO,^b Atsushi SAKUDA,^c Kazuhiko MATSUMOTO,^{a,*} and Kohei MIYAZAKI^d

^a Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

- ^b Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
- ^c Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan
- ^d Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

* Corresponding author: k-matsumoto@energy.kyoto-u.ac.jp

© The Author(s) 2022. Published by ECSJ. This is an open access material distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: 10.50892/data.electrochemistry.21357846].



第51回電気化学講習会 オンライン開催 2022年11月14~17日

電極電位測定の基礎と実際 ~非水系電解液~

山本貴之1、黄珍光2

¹京都大学エネルギー理工学研究所 ²京都大学大学院エネルギー科学研究科

講習内容

非水系電解液における電極電位測定

- ① Ag+/Ag参照極
- ② 金属参照極(主にアルカリ金属)
- ③ 参照極に関する最近の話題

電気化学測定セルと電極の例



被覆材(PEEKなど)

電極の準備

電極準備における注意事項

- ✓ ディスク電極の場合、研磨シート上で研磨してから使用。
 - 金属の場合は酸化被膜を除去し、鏡面が出るまで研磨。
 - グラッシーカーボンの場合、エッジ面とベーサル面の出現割合で、 電気化学窓が大きく(数百mV)変わってしまうので、注意が必要。
- ✓ 板状電極の場合、酸化被膜を除去するために、 電解研磨(Ni)や酸洗浄(Cu)を行うことが望ましい。
- ✓ 参照電極液を多孔質ガラスに浸透させる際は、 その粘度や多孔質ガラスの孔径によって数時間~1日かかることもある。 揮発性の電解液で無ければ、減圧して含浸することも可能。

結果の一例 (Li[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体)

還元限界電位の測定(Ag⁺/Ag基準、1サイクル目)

スキャンレート: 5 mV s⁻¹

5

6



Ag⁺/Ag基準のLi⁺/Li電位は測定できたが、 そもそもAg⁺/Ag電位は電解液の種類に よって異なる。

⇒ 電解液間での結果を比較するため、 より普遍的な電位基準を設けて比較 する必要がある。

> FSA = bis(fluorosulfonyl)amide $C_3C_1pyrr = N-methyl-N-propylpyrrolidinium$

フェロセンを用いた内部基準電位の測定

フェロセンの利用

- ✓ フェロセンを溶解させた電解液中では、 アノードスキャン中にフェロセンは1電子酸化され、フェロセニウムカチオンとなる。その後のカソードスキャンで1電子還元され、フェロセンに戻る。
- ✓ フェロセニウム/フェロセン対(Fc+/Fc)の酸化還元電位は内部基準電位として利用される。(IUPACの推奨)

G. Gritzner and J. Kůta, Pure & Appl. Chem., 56 (1984) 461.

7



フェロセンは揮発性があるので、減圧乾燥しないこと。 また、電解液を調製後、揮発して徐々に濃度が減少するので、 すぐに使うことが望ましい。

フェロセンの酸化還元挙動測定



Ag+/Ag基準からFc+/Fc基準への変換

①フェロセニウム/フェロセンは1電子反応(n = 1)であり、可逆系に適用できる次式から、 測定対象の電解液中において可逆系かどうかを判断できる。

$$\Delta E_{p} = E_{pa} - E_{pc} = \frac{\Delta \tilde{E}_{p}}{n} \quad t \neq 0$$

$$E_{ca}: h = h = h = h = h = h = h$$

※△E_p値は、理想的には57 mV、実用的な測定条件では、58-60 mV程度であり、 この値に近い場合、可逆系とみなして良い。

②フェロセニウム/フェロセンが可逆系であり、それぞれの拡散係数(D_O, D_R)がほぼ同じであると近似して、次式より式量酸化還元電位 E^O / を求める。

$$E_{1/2}^{r} = E^{\circ \prime} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_O}}$$
 $t = t \ge E_{1/2}^{r} \cong \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$

③Ag+/Ag基準での電位をFc+/Fc基準に変換するには下記の式を用いる。

$$E_{\text{vs. Fc}^+/\text{Fc}} = E_{\text{vs. Ag}^+/\text{Ag}} - E^{\circ'}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$$

ただし $E^{\circ'}(\text{Fc}^+/\text{Fc}): \text{Ag}^+/\text{Ag基準におけるFc}^+/\text{Fc}$ の式量酸化還元電位

(例)還元限界電位:-3.5 V vs. Ag⁺/Ag、Fc⁺/Fcの式量酸化還元電位:-0.4 V vs. Ag⁺/Ag ⇒ 還元限界電位:-3.1 V vs. Fc⁺/Fc

9

フェロセンによる較正結果

アルカリ金属の電極電位

M[FSA]–[C₃C₁pyrr][FSA] イオン液体 (20:80 mol%; M = Li, Na, K)



<u>電極電位(フェロセン基準)の序列</u> *E*(K+/K) < *E*(Li+/Li) < *E*(Na+/Na) -3.31 V -3.07 V -2.96 V *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 18450.

<u>水溶液系(SHE基準)の序列とは異なる。</u> *E*(Li+/Li) < *E*(K+/K) < *E*(Na+/Na) -3.040 V -2.936 V -2.714 V Y. Marcus, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 1129.

酸化還元電位の序列

電気化学測定ではなく、熱力学計算によるものではあるが、 各種溶媒中における電極電位が求められている。

 $E^{\circ}(\text{non-aq}) = E^{\circ}(\text{aq}) + \frac{\Delta G_{t}^{\circ}}{nF}$

 ΔG_{t}° (X^{*n*+, aq \rightarrow non–aq)}

"Standard molar Gibbs free energies of ion transfer"

	2H+/H ₂	Li+/Li	Na+/Na	K+/K	Ag+/Ag	
H ₂ O	0.000	-3.040	-2.714	-2.936	0.799	(Li < K < Na)
PC (propylene carbonate)	0.52	-2.79	-2.56	-2.88	0.99	(K < Li < Na)
Acetonitrile	0.48	-2.73	-2.56	-2.88	0.56	(K < Li < Na)
DMSO (dimethyl sulfoxide)	-0.20	-3.20	-2.85	-3.07	0.44	(Li < K < Na)

Y. Marcus, Pure & Appl. Chem., 57 (1985) 1129.

溶媒の種類によっては、水溶液系と電位の序列が異なる場合もあるので、 注意が必要である。



補足事項

拡散係数の決定 R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 706.

異なるスキャンレートでCV測定を行うことで、イオン種の拡散係数を求めることができる。

$$i_{pa} = 0.4463 \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} C_R \sqrt{D_R v}$$

 $i_{pa} = 0.4463 \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} C_R \sqrt{D_R v}$
 $i_{pa} = 0.4463 \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} C_R \sqrt{D_R v}$

※上式は酸化反応の場合であり、ipa-√V図の傾きから、DRを求める。

多電子反応の取り扱い J. B. Flanagan et al., J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4248.

- これまでに取り上げた式は、1-step n-electron reactionを仮定しているが、
 実際にそのような反応系は少なく、n-step 1-electron reactionを考える必要がある。
- n個の1電子反応が全て等価かつ独立している場合、統計的取り扱いにより、 j番目の1電子反応の式量酸化還元電位は以下のように表せる。

$$E_j^{\circ\prime} = E^{\circ\prime} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{j}{n-j+1}\right)$$

※ 2電子反応の場合、 $\Delta E^{\circ\prime} = E_2^{\circ\prime} - E_1^{\circ\prime} = -35.6 \text{ mV}$ であり、このときのCV曲線は、 1電子反応でバルク電解液中のイオン濃度が2倍になった時のCV曲線と一致する。

13

講習内容

非水系電解液における電極電位測定

- ① Ag+/Ag参照極
- ② 金属参照極(主にアルカリ金属)
- 参照極に関する最近の話題

金属参照極の取り扱い

電解液中に金属イオン(M¹⁺)が存在し、以下の析出溶解反応が可逆的に起こる 場合、その金属(M)を参照極として用いることがある。

 $M^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons M$

リチウム金属の発火









(1)アルカリ金属は水と酸素に対する反応性が高い。 不活性ガス雰囲気下で取り扱う。 ③不活性溶媒(鉱物油、トルエン、ヘキサン)の中で保管する。 ④アルカリ金属は融点が比較的低い。

> J. Chem. Phys., 34 (1961) 873. 15

二電極式 vs. 三電極式

実際の測定系としては、以下の2つが代表的である。

- 参照極と対極に同じ金属を用いた三電極式セルを構築
- 析出溶解反応の可逆性が極めて高く、その電位分極が小さい場合は、 金属対極を用いた二電極式セルを構築



三電極式セルにおける電位は実質的に安定である一方、

二電極式セルの参照極は同時に対極として利用されるので、電気化学反応が起こる。

→ 分極が発生するので電位が変わるが、電池の研究では使いやすいため二電極式 もよく使われる。

二電極式とコインセル

金属を電解液に浸漬するだけで良いので、簡便に測定を行うことが可能。



17

金属(M)参照極



※反応性の高さから金属表面に被膜が形成され、 電位が不安定になったり、電位シフトが起こることがある。

金属(M)参照極の限界

実際に測定が始まったら、金属(M)参照極の電位は変化する。



最近の話題

合金系および二相共存系材料を利用した参照極が注目されている。



- 合金系材料(Li-Sn、Li-Al、Li-Bi、およびLi-Au)は、アルカリ金属より も分極が小さく、比較的安定した電位を示す。
- ② 合金が形成されるときの温度、電流密度、および通電時間は、合金の 化学組成および表面形態に強く影響を与える。



Gibbsエネルギーと電位プロファイル



二相共存の場合、二つの相(Li-poor α 相とLi-rich β 相)にはそれぞれ極小値が存在する。 μ_{Li} は極小値の共通接線の傾きによって求められる。

二相共存参照極の作製

これらの材料を部分的充電状態(平坦な電位領域に到達)にすることが必要

電気化学的方法 半電池を構築し、部分的に充電された状態にする。 電気化学プロセスはセルの作製、分解、洗浄などに手間がかかり、 大量生産には適していない。



化学的方法 塩素ガスを用いた酸化処理は、原材料の形態を損なうことなく、 大量生産に適している。

23

24

Na₃V₂(PO₄)₃-NaV₂(PO₄)₃参照極·対極

Na₃V₂(PO₄)₃-NaV₂(PO₄)₃参照極・対極はコインセルで正確に作用極の電位の測定が可能

正極材料の評価 (N₃N₁VP/Na₂FeP₂O₇電池)



負極材料の評価 (N₃N₁VP/Hard Carbon電池)



1

2

第51回 電気化学会関西支部電気化学講習会

電極電位測定の基礎と実際:固体編

作田 敦

大阪公立大学大学院工学研究科

全固体電池の構成 Negative Electrode Material **Positive Electrode Material** (Graphite etc.) (LiCoO₂, Li(Ni,Co,Mn,Al)O₂ etc.) Solid Electrolyte 5 Charge it ---- Lit 全固体電池: S Litz Li 高安全 The Liter To Discharge 高出力、高エネルギー密度 長寿命 な次世代電池として期待 左図:バルク型全固体電池 (粉末成形型全固体電池) 薄膜型電池も構築できるが、 粉末成形型の全固体電池の 開発が主流 e ➡ Discharge

- (a)高いイオン伝導性
- (b) 低い電子伝導性
- (c) ほぼ1の高いリチウムイオン輸率 $\sigma_{Li}/\sigma_{total}$ (ほぼ1であることが好ましい) σ_{Li} : リチウムイオン伝導度、 σ_{total} : 全導電率
- (d) 高電位および低電位での高い電気化学的安定性
- (e) 正極活物質、負極活物質、集電体との高い化学的安定性
- (f) 固体の粒子同士を面接触させるための高い成形性または焼結性
- (g) 低燃性、低毒性、低コスト

理想的には、上記すべての要件を備える固体電解質が理想的であるが、電解液を 用いた場合と異なり、正極用、負極用、電解質用に複数の固体電解質を組み合わ せて使用できることは固体システムの特徴である。

耐酸化性(高電位安定性)、耐還元性(低電位安定性)、高イオン伝導性に特化した 固体電解質をそれぞれ開発することができ、より高性能な二次電池の設計が期待で きる。

3

電極電位の考え方 電極電位の由来

DFT計算において、Liを含む電極活物質の構造とn個のLiを引き抜いた電極活物質の構造の全エネルギーの差分(つまり、電極活物質中のLiの化学ポテンシャル)に対して、さらにn個の金属リチウム分の全エネルギーの差分を取ることで理論電極電位を求めることができる。 M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **56**, 1354 (1997). M. S. Islam and C. A. J. Fisher, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 185 (2014).

例: LiCoO2の電極電位 (リチウムイオン電池分野では一般にLiを基準極として電位を示す)



電極電位の考え方 端子電圧(電流印加時の過電圧の由来)



異なる電流密度における充放電曲線の考え方



典型的な全固体電池の充放電曲線 1C = 1時間で充電や放電が完了する 電流密度

電流密度(Cレート)の増加に伴い、 過電圧が増加している。 つまり充電電圧の増加と放電電圧の 低下が生じている。

どの部位が過電圧の要因となるかを 切り分ける必要がある。

単純な抵抗成分の分離 →交流インピーダンス測定が有効

電流を流している時の正極、負極の 電位測定 →参照電極を用いた電位測定が有効 (3極式セルが一般に用いられる)





固体電解質の電位窓測定





全固体電池における負極界面制御の例(耐還元性固体電解質)



まとめ

- 固体系の電極電位測定およびその応用について全固体電池を例に紹介した。
- リチウムイオン電池においては、電極活物質中(固体中)のリチウムの化学ポ テンシャルが電極電位のベースとなる。電流印加時は、各種抵抗成分を考慮し た電気化学ポテンシャルを考える必要がある。
- 単極の電極電位を測定したい場合は参照電極を備える三極式のセルが必要 となるが、全固体電池系では三極式セルの構築は容易ではなく、精密な電位 測定を可能とする三極式セルの研究例は稀である。
- 全固体電池の研究では、二極式のセルを用いた単極評価が一般的に行われているが、Liは対極 兼参照極として使用するには懸念点が多く、Li-In合金やLi₄Ti₅O₁₂などの二相共存域の幅広い組成において平坦な電位を生じる電極活物質を対極 兼参照極に用いる。
- 電位窓測定では、電解液系とは異なり大電流の酸化・還元電流が生じないことが多い。多くの場合、固体電解質が幅広い電位域で電気化学的に安定というわけではないが、界面付近の酸化反応や還元反応を適切に制御することで、高電位正極活物質や低電位負極活物質を使用できることを示唆している。