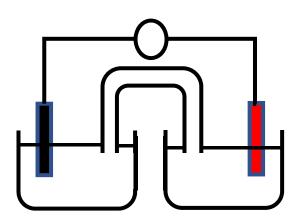


電気化学会関西支部 第 51 回電気化学講習会 電気化学の基礎と新しいアプローチ

1. 雷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, Takayuki YAMAMOTO, Atsushi SAKUDA, Kazuhiko MATSUMOTO, Atsushi Sakuhiko Matsub Matsub

- ^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].



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

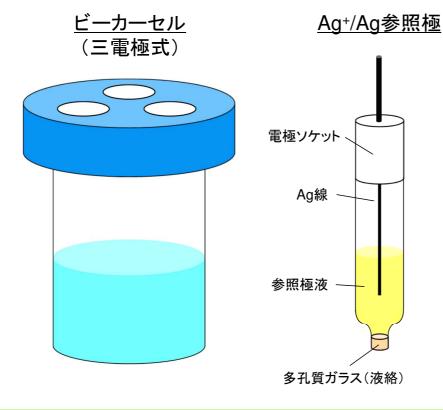
講習内容

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

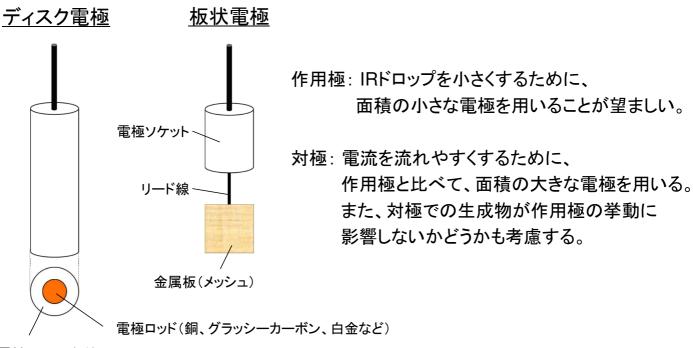
Ag+/Ag参照極は非水系電解液における代表的な参照極の一つであり、 測定には三電極式ビーカーセルを用いる場合が多い。



左図はシングルジャンクション型 外側への汚染が気になる場合は、 ダブルジャンクション型の参照極も 市販されている。

電気化学測定セルと電極の例

作用極や対極には、ディスク電極や板状電極などが用いられる。



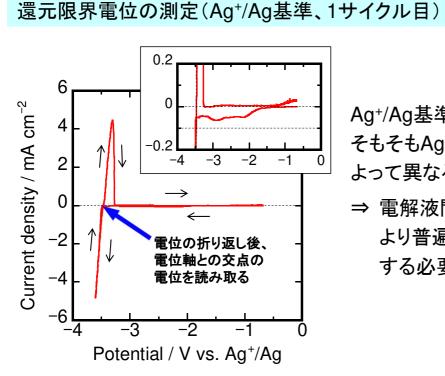
被覆材(PEEKなど)

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)



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。

還元限界電位: -3.46 V (= E(Li+/Li))

FSA = bis(fluorosulfonyl)amide $C_3C_1pyrr = N-methyl-N-propylpyrrolidinium$ 5

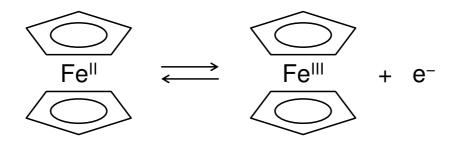
スキャンレート: 5 mV s-1

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.



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

酸化還元電位の測定(Ag+/Ag基準)

サイクリックボルタンメトリーを用いて フェロセンの酸化還元挙動を調べ、 Ag⁺/Ag基準の酸化還元電位を求める。 実験条件

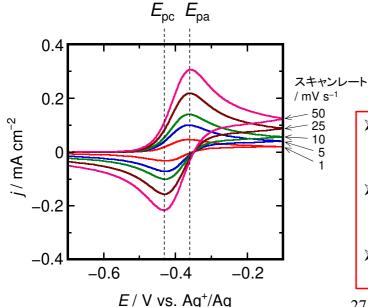
作用極: Ptディスク (3 mmø)

参照極: Ag+/Ag 対極: Ptメッシュ

電解液:Li[FSA]-[C3C1pyrr][FSA] (20:80 mol%)

(10 mM フェロセン含有)

スキャンレート: 1, 5, 10, 25, 50 mV s⁻¹



- ▶ フェロセンの場合、 アノードスキャン⇒カソードスキャン の順番で測定。
- ▶ 各スキャンの間では酸化還元電位より 低い電位で十分に保持。
 - (左の測定では、-0.7 V vs. Ag+/Agで30分間)
- ▶ 異なるスキャンレートでの測定から、フェロセン の拡散係数を求めることも可能(後述)。

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。

$$\Delta E_{\rm p} = E_{\rm pa} - E_{\rm pc} = \frac{\Delta \widetilde{E}_{\rm p}}{n}$$
 ただし、 $\Delta E_{\rm p}$: ピーク間電位差、 $E_{\rm pa}$: アノードピーク電位 $E_{\rm ca}$: カソードピーク電位、 $\Delta \widetilde{E}_{\rm p}$: 1電子反応当たりの $\Delta E_{\rm p}$ 値

- 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° で求める。

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。

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

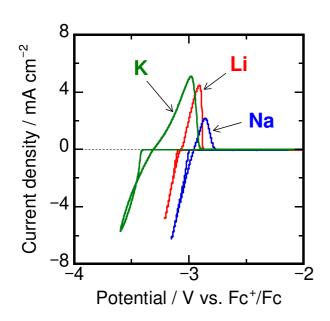
ただし E^o'(Fc+/Fc): Ag+/Ag基準におけるFc+/Fcの式量酸化還元電位

(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

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)



電極電位(フェロセン基準)の序列

 $E(K^+/K) < E(Li^+/Li) < E(Na^+/Na)$

-3.31 V -3.07 V -2.96 V

J. Phys. Chem. C, 121 (2017) 18450.

水溶液系(SHE基準)の序列とは異なる。

 $E(\text{Li}^+/\text{Li}) < E(\text{K}^+/\text{K}) < E(\text{Na}^+/\text{Na})$

-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。

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

$$\Delta G_{t}^{\circ}$$
 (Xⁿ⁺, aq \rightarrow non-aq)

"Standard molar Gibbs free energies of ion transfer"

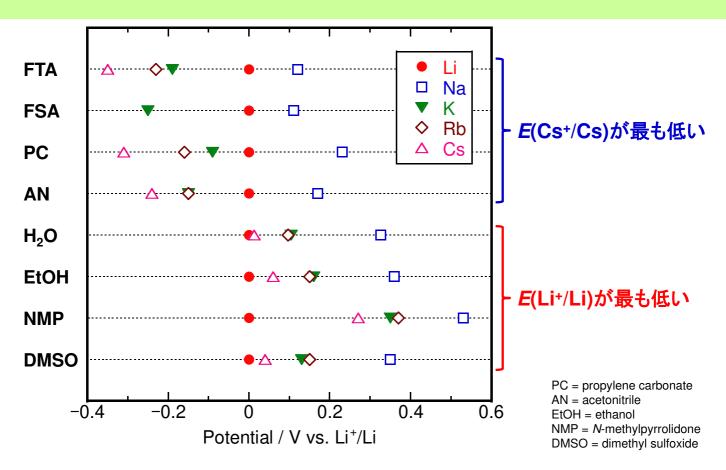
	2H+/H ₂	Li+/Li	Na+/Na	K+/K	Ag+/Ag	
H ₂ O	0.000	-3.040	-2.714	-2.936	0.799	(Li < K < Na)
PC (propylene carbonate)	0.52	-2.79	-2.56	-2.88	0.99	(K < Li < Na)
Acetonitrile	0.48	-2.73	-2.56	-2.88	0.56	(K < Li < Na)
DMSO (dimethyl sulfoxide)	-0.20	-3.20	-2.85	-3.07	0.44	(Li < K < Na)

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。

11

アルカリ金属系の拡張



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。

 $i_{\rm pa}=0.4463\sqrt{\frac{n^3F^3}{RT}}\,C_{\rm R}\sqrt{D_{\rm R}\,v}$ ただし、 $C_{\rm R}$: バルク電解液中のイオン濃度 $D_{\rm R}$: バルク電解液中のイオン拡散係数

※上式は酸化反応の場合であり、 i_{pa} - \sqrt{V} 図の傾きから、 D_R 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、 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、 $\Delta E^{\circ\prime}=E_2^{\circ\prime}-E_1^{\circ\prime}=-35.6~\mathrm{mV}$ 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。

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

金属参照極の取り扱い

電解液中に金属イオン (M^{n+}) 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

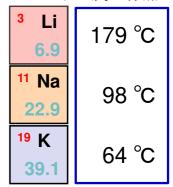


© Phil Degginger / Alamy

グローブボックス



アルカリ金属の融点



- ①アルカリ金属は水と酸素に対する反応性が高い。
- ②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。

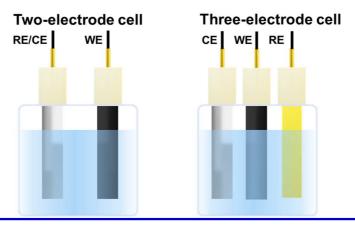
J. Chem. Phys., 34 (1961) 873.

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。

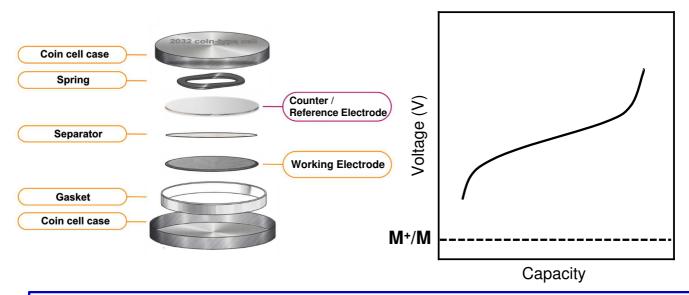
- 参照極と対極に同じ金属を用いた三電極式セルを構築
- 析出溶解反応の可逆性が極めて高く、その電位分極が小さい場合は、 金属対極を用いた二電極式セルを構築



- 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

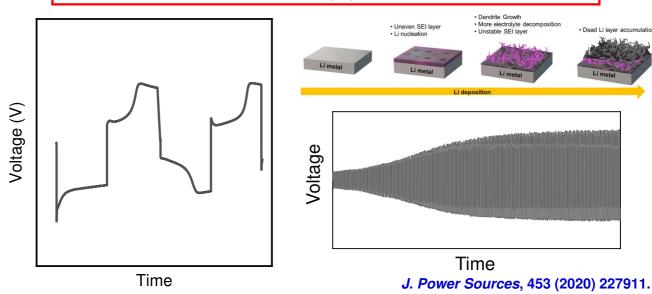
金属を電解液に浸漬するだけで良いので、簡便に測定を行うことが可能。



- ① 電気化学測定を行う際、M+/Mの電位が基準となる。(例えば、E(Li+/Li) = 0 Vと定義する)
- ② コインセルを用いてスイープテクニック、電気化学インピーダンス法、 充放電試験などを行う。

金属(M)参照極

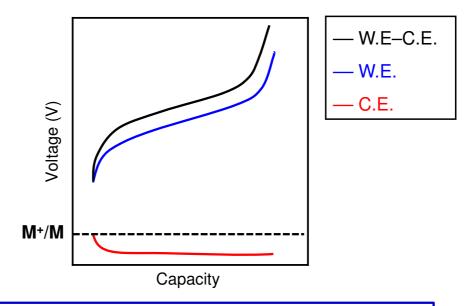
実際に測定が始まったら、金属(M)参照極の電位は変化する。



- ※金属析出溶解反応の可逆性が低い場合や電位分極が大きい場合は、 真の電極電位から大きく外れた値を示すことがある。
- ※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。



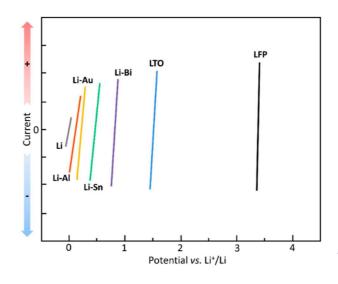
金属参照極の電位が変わる要因

- 1) 温度
- ② 金属表面上の皮膜③ デンドライト
- D皮膜 ⑤ 電解液との反応

電流密度

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。



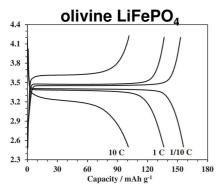
Batteries, 5 (2019) 12.

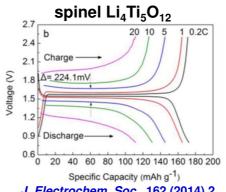
- ① 合金系材料(Li-Sn、Li-Al、Li-Bi、およびLi-Au)は、アルカリ金属よりも分極が小さく、比較的安定した電位を示す。
- ② 合金が形成されるときの温度、電流密度、および通電時間は、合金の化学組成および表面形態に強く影響を与える。

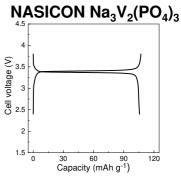
19

最近の話題

相共存反応における平衡状態での電極電位を基準電位にする。



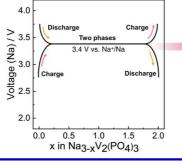


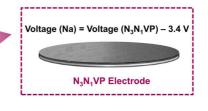


Electrochemistry, 80 (2012) 825.

J. Electrochem. Soc., 162 (2014) 2.

ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 2818.





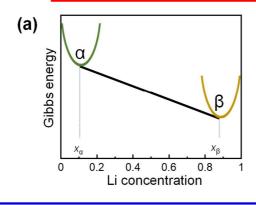
J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 27057.

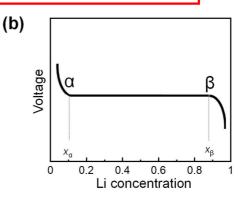
LiFePO₄ Li₄Ti₅O₁₂ Na₃V₂(PO₄)₃は、非常にフラットな電位プラトーを 示すため、参照極として使用される。

21

Gibbsエネルギーと電位プロファイル

二相共存反応におけるプラト一電位は、 次のようにGibbsエネルギーから導出できる。





 $\mu_{
m Li} - \mu_{
m Li}^{
m metal}$

 $\mu_{\text{Li}}^{\text{metal}}$ (eV per Li atom) :Li金属におけるLiの化学ポテンシャル(定数) e:電気素量

$$\mu_{\text{Li}} = \frac{\partial g}{\partial x}$$
 $g: \text{Gibbs エネルギー}$ $x: \text{Li組成}$

一般に、物質中のLiの化学ポテンシャルは、 GibbsエネルギーをLi組成で微分することにより求められる。

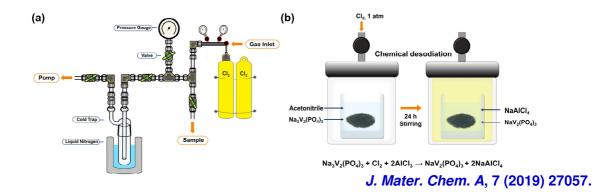
二相共存の場合、二つの相(Li-poor α 相とLi-rich β 相)にはそれぞれ極小値が存在する。 μιは極小値の共通接線の傾きによって求められる。

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。



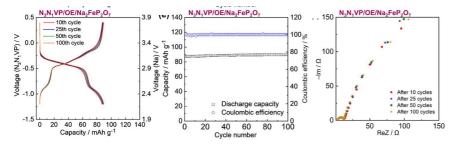
化学的方法

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。

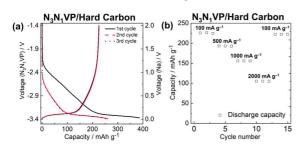
Na₃V₂(PO₄)₃-NaV₂(PO₄)₃参照極·対極

 $Na_3V_2(PO_4)_3$ - $NaV_2(PO_4)_3$ 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)



- Na₃V₂(PO₄)₃-NaV₂(PO₄)₃ (N₃N₁VP) 参照極・対極は、ナトリウム金属より化学 的及び電気化学的安定性が高く、分極が 小さい。
- ② アルカリ金属の融点以上の温度でも使用可能。

23

J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 27057.

第51回 電気化学会関西支部電気化学講習会

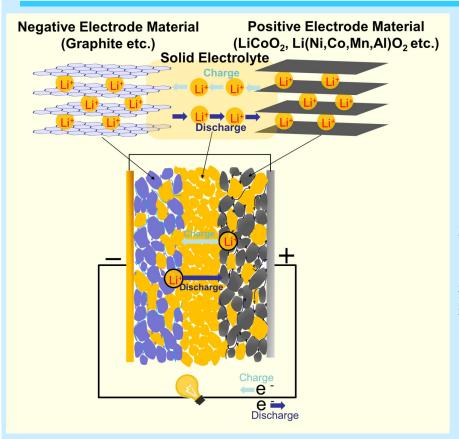
電極電位測定の基礎と実際:固体編

作田 敦

大阪公立大学大学院工学研究科

1

全固体電池の構成



全固体電池:

高安全 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

固体電解質が備えることの好ましい要件

- (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 $\sigma_{\text{Li}}/\sigma_{\text{total}}$ (ほぼ1であることが好ましい) $\sigma_{\text{l}\,\text{i}}$: 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
加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 M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 56, 1354 (1997). とができる。 M. S. Islam and C. A. J. Fisher, Chem. Soc. Rev., 43, 185 (2014).

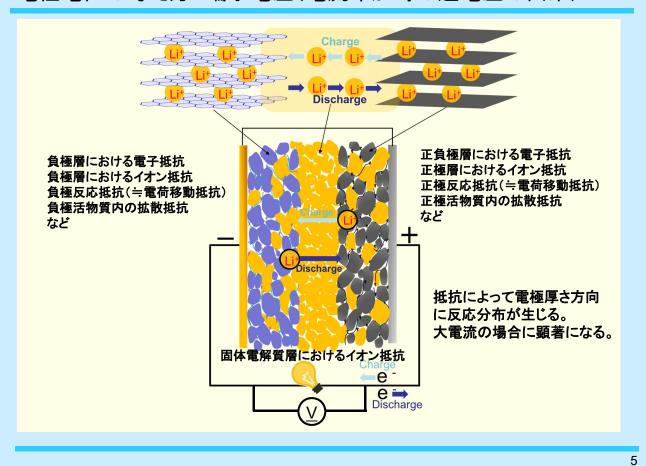
例: LiCoO2の電極電位 (リチウムイオン電池分野では一般にLiを基準極として電位を示す)

$$V = -\frac{\left[E_{\text{LiCoO}_2} - E_{\text{Li}_{1-n}\text{CoO}_2} - nE_{\text{Li}}\right]}{n}$$

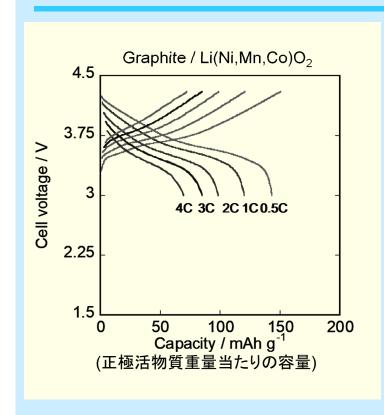
$$\text{LiCoO}_2 \qquad \text{Li}_{1-n}\text{CoO}_2$$

固溶体形成域の反応では連続的に電位が変化する。二相共存域での反応では一定電位を示す。

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。

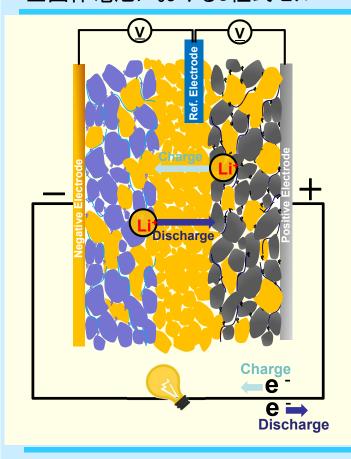
どの部位が過電圧の要因となるかを 切り分ける必要がある。

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)

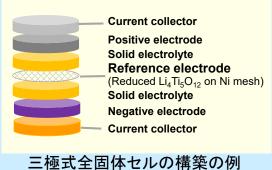
全固体電池における3極式セル



左図には、三極式の全固体セルの 模式図を示している。

全固体セルでは、電解液を用いた セルよりも三極式セルの構築が 比較的困難である。

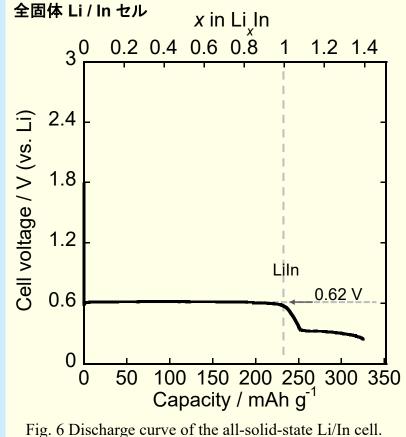
全固体セルの電気化学的評価は 一般に二極式セルで行われることが 多い。



A. Ikezawa, G. Fukunishi, and H. Arai et al., Electrochem. Commun., 116, 106743 (2020).

7

Li-In合金電極



金属Liはリチウムイオン電池の 最も代表的な対極 兼 参照電極 である。

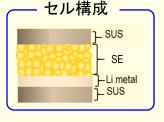
一方で、負極で固体電解質の 還元分解による抵抗成分の 生成や短絡の懸念がある。

二極式セルの対極 兼 参照極とし てLi-In合金が有用である。

Li-InはLi,Inにおけるx=1程度 までInとLilnの間の二相共存反応 に由来する0.62 V vs Li⁺/Liの 平坦なプラトーを有し、化学的安定 性や充放電サイクル安定性も優れ ている。

Li、Inの表記で0.2 ≦ x ≦ 0.8の範 囲で使用することが好ましい。 (二相共存反応であるためLi-Inにおけ るマクロな組成ずれにも注意する)

固体電解質の電位窓測定

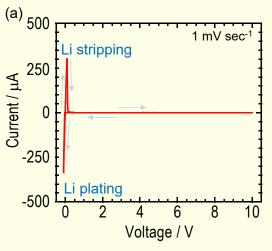


DFT計算では、硫化物系固体電解質の多くの電位窓は 1.5~2.5 V vs. Lit/Liであると報告されており、低電位負極活物質や高電位正極活物質に対しての安定性が指摘されている。

Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 23685 (2015). 他

実際の測定においても、2 V 領域から微小な酸化電流や還元電流が生じる。 一方で、連続的な大電流の酸化電流は生じないことから、これらの酸化反応や 還元反応が界面付近で限定的に生じており、制御できる可能性がある。

K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, and M.Tatsumisago, Solid State Ionics, 192, 122 (2011).他



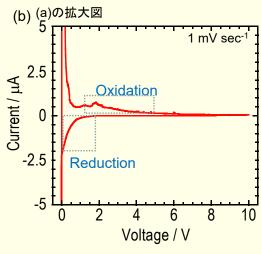


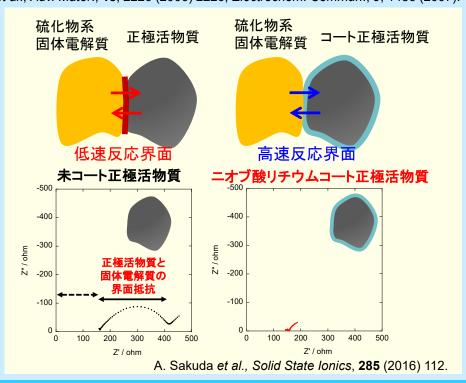
Fig. 7 Cyclic voltammogram of the all-solid-state Li/Li₇P₃S₁₀O/SS cell.

9

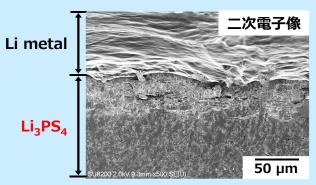
全固体電池における正極界面制御の例 (酸化物のコーティング)

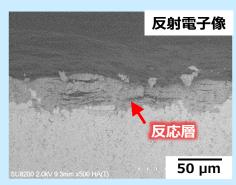
正極活物質(LiCoO2など)への酸化物のコーティング

N. Ohta et al., Adv. Mater., 18, 2226 (2006) 2226; Electrochem. Commun., 9, 1486 (2007).

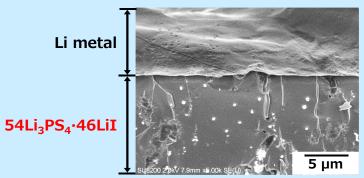


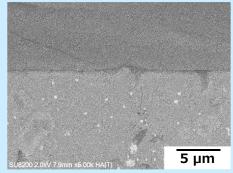
全固体電池における負極界面制御の例(耐還元性固体電解質)





Li/Li₃PS₄(電解質)界面において反応層の生成とクラックの発生を確認





耐還元性に優れた $54Li_3PS_4$ ・46LiIでは反応層の生成とクラックの発生を抑制可能

M. Suyama, A. Kato, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electrochim. Acta, 286, 158 (2018). 11

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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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。