付録 プールベ線図を描くには

A.1プールベ線図と MALT/CHD

現在、熱力学データベースMALT では、そのメインデータベースに水 溶液化学種を含んでいません。但し、ある程度水溶液化学種の298.15 K における熱力学データは利用可能であり、これらのデータを用いてプ ールベ線図を構築することができます。他方、現在のCHD for windows は、もともとは高温での化学ポテンシャル図を構築するために開発さ れたものですが、プールベ線図を構築するための基盤を提供すること もできます。

ここでは、プールベ線図を構築するための方法をユーザデータファイル"FeSAqueous.txt"を用いて説明します。このファイルにはFe-S-H-O系の水溶液化学種の熱力学データが格納されています。この付録では次の文献を基礎にしています。

H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Generalized Electrochemical Potential Diagrams for Complex Aqueous (M-X-H-O-e⁻) Systems," *J. Electrochem. Soc.* 137(2), 388 (1990).

もう一つの例としてLi-Mn-O-H 系を取り上げます。リチウム電池の正 極材料として検討されている系です。この取り扱いはユーザーデータ ファイル"LiMnOHAqueous.txt"を用います。

ユーザーデータベース: FeSAqueous.udb

この付録では、表A1に掲載した化合物および化学種を用いてプールベ 線図を構築します。化合物データは熱力学データベースMALTから検 索したものです。データ源"udb"は、ユーザーデータファイル "FeSAqueous.txt"を変換して作成したFeSAqous.udbを意味しています。 水溶液データの出典は1982年に刊行されたNBS 熱力学表で、MALTの メインデータベースを構成しているものとおなじです。したがって、 FeSAqueous.udbの水溶液データとMALTデータとの整合性は問題あり ません。 NBS 熱力学表では、時々実験結果の不足のためデータの欠落がありま す。化学ポテンシャル図の構築のためには、ギブズエネルギーのみ用 います。他方、MALTダイレクトでは、ギブズエネルギーはエンタル ピーとエントロピー値から計算して導出します。このため、エンタル ピーとエントロピーは欠落しているものの、ギブズエネルギーだけ利 用可能な場合、この値が使えないことになってしまいます。このよう な場合、便宜的に次のような措置をとることができます。ただし、物 理的意味は全くありませんが。すなわち、エンタルピー値をギブズエ ネルギー値と同じと仮定し、ギブズエネルギーを再現するようにエン トロピー値を定めます。

更に、ユーザデータファイルでは熱容量はゼロと仮定していますが、 明らかにこれは正しくありません。したがって、このファイルの水溶 液データは298.15 K以外の温度では正しい値を与えません。

表 A.1 化合物の生成ギフ	ブズエネルギー	-変化とデータの	出典
<u>化合物</u>	状態e	$\Delta_{\rm f} G^{\rm o}/RT$	出典
H_2S	g	-13.53	MALT
SO ₂	g	-121.14	MALT
Fe ²⁺	ao	-31.84	udb
Fe ³⁺	ao	-1.90	udb
HFeO ₂ ⁻	ao	-176.82	udb
S ²⁻	ao	34.63	udb
SO ₄ ²⁻	ao	-300.49	udb
HS ⁻	ao	4.87	udb
HSO ₄ ⁻	ao	-305.11	udb
FeSO ₄ ⁻	ao	-311.91	udb
H_2S	ao	-11.24	udb
H ₂ O	1	-95.72	MALT
H_2O_2	1	-48.69	MALT
H ₂ SO ₄ *6.5H ₂ O	1	-922.66	MALT
Fe	с	0.00	MALT
Fe ₂ O ₃	с	-299.55	MALT
Fe ₃ O ₄	с	-409.85	MALT
FeS	с	-40.52	MALT
FeS ₂	с	-67.36	MALT
FeSO ₄	с	-331.31	MALT
Fe ₂ (SO ₄) ₃	с	-909.78	MALT
FeSO ₄ *7H ₂ O	с	-1012.99	MALT

プールベ線図とはどういう線図のことか

通常、プールベ線図と称されるものにはいくつかの種類があります。

安定領域線図(predominance area diagram)では、濃度が最も高い化学 種をpHとpEの関数でプロットするものです。pHは $-\log a(H^+)$ を表し同 様にpEは電気化学ポテンシャルに関する変数となります。但し、単位 としては、ボルト(V)ではなく、pHと同じく無次元となります。この 図では各水溶液化学種の安定領域が凸型多角形として表されます。

重要な線図として、水溶液と凝縮相との平衡を化学ポテンシャル図と して表現する図が提案されており、これが通常プールベ線図と呼ばれ ています。

ここでは、これらの2種類の線図をCHD for Windows を用いて再現して見ます。

Fe-O-H-e⁻系

MALT for Windowsでは、熱力学データは次のように検索します。

- 1) ユーザーデータファイル, FeSAqueous.txt, を選択して変換します(メ ニュ ツール/ユーザーデータ/ユーザーデータの変換).
- 2) メニュ ツール/MALT 環境設定で、検索対象オプションにおいて 水溶液化学種も検索をチェックする。
- 3) 化合物の新規取得/構成元素指定メニュにおいて、指定元素の組み 合わせよりなる化合物を検索方法として選びます。O, H, Fe の元素 組み合わせを選ぶと、Fe-O-H-e⁻系の化合物と水溶液化学種が検索さ れます。

CHD for Windowsでは、MALTダイレクト機能を用いてMALTからこれ らの熱力学データを転送します。

ここでもう一度注意して下さい。このユーザデータベース FeSAqeous.udbに格納されている水溶液データには高温熱容量データ が含まれていません。298.15K以外の温度での計算には、致命的な誤り が入ってきますので、決して行わないで下さい。

🚅 化合物の選択	
計算に入れる化合	物の選定
Aqueous	
03 G	
H+ (a) OH- (a)	
HO2- (a)	
H2U2 (a) Fe+2 (a)	
Fe+3 (a)	
FeOH+ (a)	
FeOH+2 (a)	
Fe(OH)2+ (a)	
Fe(OH)3 (a) Fe2(OH)2+4 (a)	
H2O (a)	
H2O2 (1) Fe (cs)	
Fe0.9470 (c)	
FeO (c) Fe2O3 hematite (c)	
Fe304 magnetite (c)	
Fe(OH)2 (c)	
	1
?	Help(<u>H</u>)
🗸 ОК 🕐 🗙	キャンセル(①)

図 A1.1 化学ポテンシャル図に含めるべき化合物の選択

化学系

最初に構築するのはFe-O-H-e⁻系のプールベ線図です。含めるべき化学 種は次のように決めます。

- メニュ"化学系"を選択します 化合物の選択を、一括指定方式で行い、全ての凝縮相と水溶液化学 種をチェックします。
- 2) それから"再選択"ボタンをクリックします。
- リストアップされている化学種の中から次の化学種を除外します。 O2(a), O3(a), H2O2(a)

図A1.1 では、化合物を選択した後のフォームを示しています。フォーカスのあたっている化学種および化合物が図構築計算に含まれます。

次元変数の指定:

更に指定する必要はありません。温度は298.15 Kのままです。

固定

プールベ線図は $a(H_2O) = 1$ の条件の下で構築されます。このためには次のことが必要です。

化学種および化合物リストの中から化学種, H2O a, を選択します。
係数として1を選びます。

図の選択

ここでは、図のタイプとして3次元多面体図を選びます。 座標として、次の変数がリストされています。

(D:O)

- (D:Fe)
- (D:pE)

ここに, (D:pE) は電荷に対応する座標です。CHD の現在の取り扱い では電荷は疑似元素として扱われます。その結果、電気的ポテンシャ ルとしての作業変数として次のように定義します。

$$pE = \phi / 2.303 \, kT \tag{A1.1}$$

ここに ¢は電気的ポテンシャルです。この変数はpHの定義と良く対応 しています。

$$pH = -\mu(H^+) / 2.303 \ kT = -\log a(H^+)$$
 (A1.2)

プールベ線図に適した座標に変更するには、

- pHをX軸として選びます。このために、最初にフォーカスを第1 行(D:O) に移動し、ダブルクリックします。リストアップされている化学種の中から、H+ (a)、を選び、係数として-1 を"係数の決定"フォームで選びます。
- pE をY軸として選びます。このためには、フォーカスを(D:pE)に 移動した後、上向き矢印をクリックして(D:pE)を第2行に移動し ます。
- 3) 座標(D:Fe) は変更しません。



The O - H - Fe - pE system at P =1.0 atm; T =298.15 K; log a (H₂O (a))=

図A1.2 298.15 K; *a*(H₂O) = 1の条件下で作成したFe-O-H-e⁻系の一般化された電気化学的ポテンシャル図

凝縮相と水溶液化学種の平衡I 一般化された線図

図A1.2 には、298.15 K; a(H₂O) = 1の条件下で作成したFe-O-H-e⁻系の 一般化された電気化学的ポテンシャル図を示してあります。一般化さ れた線図としての重要な点は鉄の化学ポテンシャルあるいは活量が線 図の中で陽に表示されていることにあります。この線図では、化合物 と水溶液化学種がそれぞれ安定な多角形として表示されています。

ここで注意しておくべき点として

- 水溶液化学種はこれらの化学種の活量が1であるとの仮定で表現 されています。
- 他方、鉄成分を含んでいない化学種および化合物は、枠を形成して おりその枠の内側に鉄化合物が安定化合物として表示されていま す。つまり、H⁺, H₂O₂(l), HO₂⁻, OH⁻ が図A1.2で示されているような 枠を作っています。

The O - H - Fe - pE system at P =1.0 atm; T





凝縮相と水溶液化学種の平衡II プールベ線図

図A1.3(a) と3(b) はプールベ線図を再現した線図になっています。

図A1.3(a)は図A1.2と同じ条件で作成した2次元化学ポテンシャル図に なっています。通常のプールベ線図と比較するとpH=0あるいはpH=14 を越える領域が欠けています。これは、H⁺とOH⁻化学種が対象とする 化合物に陽に含まれているからです。この境界線はこれらの化学種の 活量が1になるところです。

これらの限界を超えた平衡も表示するプールベ線図を再現するためには、次のようにします。

- メニュ "化学系 / 化合物の選択"で、 "再選択" ボタンをクリックし 化学種 H⁺, HO₂ および OH, を除外します。
- 2) 他の条件は以前と同じです。

この結果描画される線図を図Fig. A1.3(b)に示します。化学種, Fe³⁺, が安定化学種として出現するようになりました。

安定化学種線図

プールベはまた安定化学種線図を提案しています。この図では、どの 化学種が与えられた条件下で支配的かをpHとpEを用いて図示します。

安定化学種線図を再現するためには、次の設定が必要です。

- メニュ"化学系/化合物の選択"において、水溶液化学種のみ一括指 定します。
- 2) それから、"再選択" ボタンをクリックし、鉄成分を含んでいない化



The O – H – Fe – pE system at P =1.0 atm; i

図A1.4 298.15 KにおけるFeを含有する化学種に対する安定化学 種線図

学種を除外します。すなわち、O₂, O₃, H⁺, HO₂⁻, OH⁻, H₂O₂ を除外し ます。

図A1.4 には、鉄含有水溶液化学種のみが安定化学種として表示されている安定化学種線図を示しています。



The O - H - S - pE system at P =1.0 atm; T

図A1.5 298.15 KにおけるS-O-H-e 系のプールベ線図

The O - H - S - pE system at P =1.0 atm; T



図A1.6 298.15 K におけるSを含んだ安定化学種線図

化学系

同じユーザデータベースを用いてS-O-H-e⁻系の熱力学データを検索します。

S-O-H-e⁻系のプールベ線図と安定化学種線図はFe-O-H-e⁻系と同じ手続きで構築することができます。

図A1.5 には、S-O-H-e⁻系の2次元化学ポテンシャル図を示します。硫 黄化合物としては、硫黄のみが安定化合物として現れます。

図A1.6には、硫黄水溶液化学種の安定化学種線図を示します。これは 図A1.5に非常に良く似ています。Sを除いて他はすべて水溶液化学種 だからです。

Fe-S-O-H-e⁻系

このCHDプログラムの最も強力なところは、何の困難もなく多元系の プールベ線図を描画できることにあります。前述のように、プールベ 線図あるいは安定化学種線図を構築するのにさらなるアルゴリズムを 必要としません。このような図を構築するのに必要なのは次のような 点だけです。

- 1) 図を構築する時に含ませる化学種の選択
- 2) a(H₂O) = 1 の条件の指定
- 3) プールベ線図にふさわしい座標の選択。特に、pHとpEを正確に選 択するとともに、3番目の座標を適切に選ぶ必要があります。

以下では同様の手続きを採用して、Fe-S-O-H-e⁻多元系におけるプール ベ線図を構築します。

化学系

Fe-S-O-H-e⁻ 系の熱力学データをMALT メインデータベースとユー ザーデータベース: FeSAqueous.udb から検索します。

化合物の選択

凝縮相と水溶液化学種を選択します。但し、H⁺ などによって生じる リミットを取り除くためにO-H-e⁻ 系にふくまれる化学種を除外しま す。

固定

水の活量だけ1に固定します。

図の座標

-log $a(H^+)$ (=pH) pE log $a(Fe) - \log a(S)$ (D:Fe)

コマンド実行を行った後に、次のように作図範囲を変更します。

	$-\log a(\mathrm{H}^{+})$	pE	$\log a(\text{Fe})-\log a(\text{Fe})$	g <i>a</i> (S)
範囲下限	-2	-40	-100	
範囲上限	16	40	150	
ステップ幅	2	10	50	
ファクター	1	0.25	0.125	

図A1.7 は、298.15 K および $a(H_2O)=1$ の条件下におけるFe-S-O-H-e⁻系の3次元プールベ線図です。第3の座標軸として、ここではlog $a(Fe) - \log a(S)$ を選んでいます。この軸変数は2つの金属元素を対等に取り扱うには便利な方法です。ここでは、鉄を硫黄の2元素と対象としています。

図A1.7のおいては、Fe-O-H-e⁻ サブシステムの相平衡情報が図の前面に 現れ、pH=16における断面が右側にlog *a*(Fe)-log *a*(S)を座標軸として現 れています。

Fe-S-H₂O系における従来型の線図

伝統的に、Fe-S-H₂O系のプールベ線図は、鉄をレドックス元素と指定して構築されてきました。そのため、鉄を含む化合物のみが図に現れることになります。



図A1.7 298.15 KにおけるFe-S-O-H-e⁻系の3次元プールベ線図



図A1.8 pH-pE平面に投影した3次元プールベ線図

このような線図をCHDで再現するにはつぎのような手続きが必要です。

- 第3の軸を-log a(Fe) + log a(S)に変更する。これは硫黄を含んでいる化合物が硫黄を含んでいない鉄化合物の前面に表示されるようにするためです。
- 2) 3次元図の回転メニュを選び、変換行列を次のように変更します。

	X-軸	Y-軸	Z-軸
横軸	1.0	0.0	0.0
縦軸	0.0	1.0	0.0
奥行	0.0	0.0	1.0

メニュのグラフインスペクター/化合物ページにおいて、表示化合物の透明性を次の化合物について変更しまう。

H2O2 (l) S_Rhombohedral (cs) H2S (a) S-2(a) SO4- (a) HS-(a) HSO4- (a)



図A1.9 pH-pE平面に投影した3次元プールベ線図。Fe₃O₄の安定 域を明確に表示するために拡大した図です。

図A1.8では、3次元線図を2次元プールベ線図となるように回転させたものを表示しています。表示されている多角形とは関連しない青線がありますが、これは透明化された化学種の境界線に対応しています。

相平衡が複雑になるので、それぞれの安定域を識別するのが容易では なくなりますので注意が必要です。たとえば、図A1.8では、Fe₃O₄の安 定域がどこにあるかわかりにくくなっています。安定域間の相対的な 関係を明瞭にするには、縮小・拡大のオプションを使うことができま す。図 A1.9 は拡大図です。このように拡大すると相互の関係がわかる ようになります。

断面

さらに種々の固定方法を行って2次元図あるいは3次元多角形図を構築することができます。最も魅力的な方法は3次元上に断面をつくる ことです。

図 1A.10 は以前作成しておいた 3 次元線図(図A1. 8,9)を基礎に構築した断面図です。

メニュの実行 / 断面を選択します。断面をつくる面として、pHを変数 として選択します。実際にはH⁺を化合物の中からえらび、係数の決定 では-1を指定します。

"断面値の調整"にチェックをいれます。

"プロファイル"にもチェックをいれます。図のタイプとして2D断面 を選びます。座標は次のように選びます。

- 1) 軸変数, -log a(Fe) + log a(S), をX軸に移動します。
- 2) 軸変数, pE, をY軸に移動します。
- 3) その結果として、作業変数のpHはZ軸に移動し、2D断面では用い られません。
- スウィング値の設定フォームが現れるので、変数範囲が変更したい時にはマウスの右クリックを押します。新しい範囲として-2から 16を指定します。

図A1.10に pH=7での断面を示します。左側にFe-O-H-e 系の相平衡が



The O - H - S - Fe system at P =1.0 atm; T =298.15 K; log a (H₂O (I))=0.00





図 A1.11 Fe-S-O 系の化学ポテンシャル図 (a) 水溶液系, (b) 水和系(c) 非水系

水和系では、 $FeSO_4$ 相が消え替わりに $FeSO_4*7H_2O$ が出現しています。 また、 $H_2SO_4*H_2O$ も右上部に現れています。

水溶液系では、水溶液化学種, SO₄(a), がFeSO₄、FeSO₄*7H₂O、H₂SO₄+H₂O の替わりに出現します。更に、水溶液化学種, HS⁻, が左側に現れます。 この図は、プールベ線図型の断面図A2.10と比較するべきものです。

A2 Li-Mn-O-H-e⁻系の電気化学的ポテンシャル図

この電気化学的ポテンシャル図は多くの電気化学的デバイスの材料問 題に適用できます。このような応用の一つがリチウム電池です。

ここでは、Li-Mn-O-H-e⁻系の電気化学ポテンシャル図を構築する試み を行います。リチウム電池用の電解質は水分を含んでいませんが、 Li-Mn-O-H 系に関連した相平衡を知っておくことは興味深いことで す。何故かと言えば、最近、電解質の酸化に起因する少量の水の存在 が、マンガンの溶解を促進することがわかってきたからです。

化学系

Li-Mn-O-H-e⁻ 系の熱力学データをそろえるためには、ユーザーデータ ベース、LiMnOHAqueous.txt、を使います。

Mn-O-H-e 系のプールベ線図

Mn-O-H-e 系の熱力学データは次のように検索します。

- ユーザデータベース"LiMnOHAqueous.udb"をMALTのメニュ"オプ ション / ユーザーデータ / ユーザーデータの組み込み"によってロ ードします。
- 2) メニュ "ツール/MALT環境設定"において、「一般」ページの中の 検索対象のオプションで"水溶液化学種も検索"にチェックします。
- メニュ"化合物の検索"において"元素指定"による"化合物取得"を 選択する。"元素による化合物の検索"フォームにおいて、"指定元 素の組み合わせよりなる化合物"モードをチェックし、"Mn,""O," および"H"を選択する。
- 上の手続きでMALTの熱力学データを準備した後。"MALT ダイレ クト"を用いてデータをCHDに転送する。

付録Iに記述されている方法と同じようにして、Mn-O-H-e⁻系の2次元 電気化学的ポテンシャル図線図を図のA2.1のように構築することがで きます。

5) 化学系に関するメニュで、化合物の選択を、最初に"一括選択"の中



The O - H - Mn - pE system at P =1.0 atm; T =298.15 K; log a (H,O (a))=0.0(

図 A2.1 298.15KにおけるMn-O-H-e 系の2次元プールベ線図

の全ての凝縮相および個別水溶液化学種にチェックをします。その 後、"再選択"ボタンをクリックして、化学種 O2(a), O3(a), H⁺(a), OH⁻(a), HO2⁻(a), H2O2(a)を除外します。

- メニュ"プロジェクト/図の選択"において、固定として、水, H2O(a), を選択し、その活量を1の固定し、図のタイプとして2次元化学ポ テンシャル図を選び、座標としてX軸に-log a(H⁺) をY軸に(D:pE) を Z軸に (D:Mn)を選定します。
- この結果表示される線図は広い表示範囲をもっているので、図の表示範囲を"図/表示範囲"メニュを選んで、次のように変更します。

	$-\log a(\mathrm{H}^{+})$	pЕ
範囲下限	-2	-40
範囲上限	16	40
ステップ幅	2	10
ファクター	1	0.25

 $Mnのプールベ線図の化学的特徴は、水溶液化学種として<math>Mn^{2+}$ の他に MnO_4^{-2} が存在することです。



The O - H - Li - pE system at *P* =1.0 atm; *T* =298.15 K; log *a* (H₂O (a))=0.00

図A2.2 298.15KにおけるLi-O-H-e 系の2次元プールベ線図

Li-O-H-e⁻系のプールベ線図

同様な方法で、Li-O-H-e⁻系のプールベ線図は図A2.2のように構築する ことができます。この系では、Li⁺化学種のみが安定種として現れます。 しかしながら、Li⁺の安定範囲は、Mn-O-H系の対応する化学種に比べ ると非常に広いことがわかります。

Li-Mn-O-He 系に関する3次元プールベ線図

3次元プールベ線図は次の手順で構築します。

- 1) Li-Mn-O-H-e⁻系に対してMALTメーンデータベースとユーザーデー タベース:LiMnOHAqueous.udbからデータを検索します。
- 2) LiあるいはMnを含んでいない水溶液化学種を除外します。
- 3) 水, H2O, の活量を1に固定します。
- 4) 図のタイプは3次元化学ポテンシャル図です。
- 5) 座標を次のように変更します。

X 軸: $-\log a(H^+)$ (=pH)



The O - H - Mn - Li - pE system at *P* =1.0 atm; *T* =298.15 K; log *a* (H₂O (a))

図 A2.3 298.15 K におけるLi-Mn-O-H-e-系の3次元プールベ線図

Y-軸:pE

Z-軸: $\log a(Mn) - \log a(Li)$

6) 図の表示範囲をつぎのように定義します。

	$-\log a(\mathrm{H}^{+})$	pЕ	$\log a(Mn)$ - $\log a(Li)$
範囲下限	-2	-40	-90
範囲上限	16	40	60
ステップ幅	2	10	10
ファクター	1	0.25	0.125

図 A2.3 に結果を示します。図A2.1の示されているMn-O-H-e サブシス テムの相平衡は.図 A2.3の正面に現れています。右側には*pH*=16 におけ る相平衡が現れています。

この図は3次元図なので更に操作をして、対象とする化学平衡の詳しい情報を取り出す必要があります。

次の操作を行うことができます。

- 1) 特定の化合物を透明にする。
- 2) 断面を作成し、スウィング値を調整してその違いを図で確

認する。

3) 一連の断面を作成する。

<u>log a(Li) = -60 における一断面</u>

ここでは、リチウムの活量を固定することによって断面を作る試みを 行います。

メニュ"断面"を選択します。「作図条件の設定/断面」のフォームが 図A2.4のように現れます。"一断面"の追加ボタンをクリックすること で選んだ後、化合物リストの中からLi(cs)を選びます。この時固定値と して-60を選びます。

	- In (P/atm) - O - H - Mr	n - Li-pEsystem
Terms	Original Terms	Current Terms
Total Dimension N	lumbe 7	7
Number of Fixation	n 3	3
Diagram Type	3D Chemical Poten	tial [3D Chemical Potential [
I Dissection Swing Iog a(Li (cs)) at -60.0	(5) Dis 000	sected Diagram(2D) cification of Dissected Diagram Coordinates selection(<u>N</u>) g a(H+ (a)) a(Mn (cs))-log a(Li (cs)) (□) Change(<u>G</u>)

Fig. A2.4 The Diagram Specification / One Dissection for the three Dimensional Pourbaix Diagram for the Li-Mn-O-H-e⁻ system at 298.15 K.



図 A2.5 298.1KにおけるLi-Mn-O-H-e⁻系における3次元プールベ線 図とlog *a*(Li)=-60 における2次元断面図。右上には、スウィング値の 設定フォームが現れます。断面値はスクロールバーを操作すること で変更することができます。

プ ロフィアルオプションがチェックされていると、断面図として、2D断面図あるいは3D断面図の中から選びます。ここでは、2D断面図を選びます。 図 A2.4では、2次元断面図のX-軸は-log *a*(H⁺)で、Y-軸は log *a*(Mn) - log *a*(Li)を選びます。

結果として得られる図を図A2.5に示します。この図では、断面図用の 表示フォームを右側のドッキングパネルにドッキングしています。

CHD メインフォームは二つのドッキングパネルを持っています。右側 と下部にあります。表示フォームの上部の枠をコントロールキーとマ ウスの左クリックでドラッグしてメインフォームの右側の枠とスクロ ールバーの間に持っていくと、図A2.5のようにドッキングできます。 メインの表示パネルと追加の表示パネルの相対的な大きさは、メイン の表示パネルのスクロールバーの横にある分離バーを左右に操作する ことで行えます。



図A2.6 298.15 K におけるLi-Mn-O-H-e⁻ 系の3次元プールベ線図と -log *a*(H⁺)=6.3における断面図

"スウィング値の調整"がチェックされている場合には、スウィング値の設 定を行う小さなフォームが図A2.5のように現れます。断面値が変更した時 には、新しい図が構築され、表示が更新されます。

図A2.6 に、別の断面による図を載せます。ここでは pH, すなわち -loga(H⁺),を6.3にする断面を定義しています。X-軸として、対数活量の 差, log a(Mn)-log a(Li),を採用しています。マンガン系の平衡は右側に、 リチウム系の平衡は左側に示してあります。

図A2.5 と6に示された化学ポテンシャル図においては、LiMn₂O₄の水 溶液への溶解に対する安定性について次のような議論を行うことによ って検討することができます。

最初に、LiMn₂O₄の電極反応は次のように書くことができます。

$$LiMn_2O_4 = Li^+(a) + Mn_2O_4 + e^-$$
 (A2.1)

右側への反応が充電過程で、左側への反応が放電過程になります。図 A2.5では、リチウムの活量をlog a(Li)=-60に固定した時の、 $LiMn_2O_4$ と $Li^+(a)$ の平衡を示しています。

電位は *E*/V = -(2.303 *RT* / *F*) log *a*(Li)で与えられるので、 log *a*(Li)=-60 は、*E*=3.55 V に対応します。

このリチウムの活量では、放電過程に対応し、 $Li^+(a)$ が Mn_2O_4 に挿入されていくことになります。図A2.6においては、 $Li^+(a)/LiMn_2O_4/Mn_2O_4$ の3相が上の電極反応に良く対応しています。

通常の電極反応の他に、充電・放電過程で副反応が起こる可能性があります。マンガンの溶解はそのような重要な副反応の一つです。マンガン溶解は電解質が酸化することによって生じる酸性環境下で促進されることが指摘されています。LiMn₂O₄はLi⁺とMn²⁺に溶解しますので、この反応は次のように書き下すことができます。

$$LiMn_2O_4 + 8H^+ + 3e^- = Li^+(a) + 2Mn^{2+}(a) + 4H_2O(a)$$
(A2.2)

図A2.5, Li⁺ とMn²⁺ の安定域は、pH= $-\log a(H^+)$ の小さい領域に現れ、 LiMn₂O₄ はpH の高い領域に現れます。このことは、酸性雰囲気下で LiMn₂O₄ が溶解することと良く対応しています。

電子を消費する反応なので、放電下で促進される反応とみなすことが できます。実際、放電過程では、リチウム活量が上がり(電極電位が下 がり)ます。図 A2.5で、断面値を-60から -58に変更します。これは、 放電によるリチウム活量の低下に対応します。このようにリチウム活 量が変化すると、LiMn₂O₄の安定域が小さくなります。還元すれば、 Li⁺/LiMn₂O₄/Mn²⁺の3相共存点がより塩基性の高い方へ移動します。 つまり、マンガンの溶解が促進されたことになります。



図 A2.7 298.15 K におけるLi-Mn-O-H-e⁻ 系の3次元プールベ線図 Li-Mn-O 系の高温でよく用いる座標を採用している。

図 A2.6では、興味深い相平衡がプロットされています。ここでは、 Li⁺/LiMn₂O₄/Mn²⁺の3相共存がそれぞれの安定域で構成する点で表さ れていますが、ここに、新しい特徴が現れています。つまりスピネル 相, Mn₃O₄, がこの3相共存点に接近してきています。熱力学的には、 溶解したマンガンイオン, Mn²⁺, がスピネル相として析出することを意 味しています。LiMn₂O₄自身もスピネル構造をとるので、Mn₃O₄ が析 出する時の速度論的バリアはないといえます。

$$3Mn^{2+} + 4H_2O = Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$$
(A2.3)

(A2.1)式と一緒にすることによって次の反応を得ます。

$$3LiMn_2O_4 + 8H^+ + 5e^- = 3Li^+ + 2Mn_3O_4 + 4H_2O$$
 (A2.4)

式(A2.4)と(A2.1)を比較すると次のことは明白です。(A2.1)式において

はリチウムイオンが出ていったあとではマンガンイオンは位置を変え ずにそのままですが、(A2.4)式のマンガンイオンは、一度水溶液に溶 けてから再配列をしていることになります。このような場合新しいス ピネル相にはリチウムのサイトはないと言えます。

このように、これらの線図を構築するとリチウム電池に関する次のような事実に対する説明が容易にできます。

- マンガン溶解は電解質成分が酸化された時に生じる酸性状態で促進される。
- 2) マンガン溶解は放電過程でよりシビアになる。
- 3) 但し、マンガン溶解は深く放電すると止む傾向がある。
- 4) 容量損出がマンガン溶解と関連している。マンガンがリチウムサイトを占有することでリチウムサイトが減少することが容量低下の理由となる。

多成分系プールベ線図と高温化学ポテンシャル図との関係

Li-Mn-O系はLi-Mn-O-H-e⁻系の一部なので、図A2.5と6に示した相平 衡を高温用に提案されている化学ポテンシャル図と比較することがで きます。

図 A2.7のメイン化学ポテンシャル図は、*a*(H₂O)=1.0条件下における Li-Mn-O-H-e⁻系の3次元図です。この図には、水溶液化学種が表示さ れているものの、pHが座標として用いられていないため、その表示は 適切にはなされていません。還元すれば、pH軸にそって展開されてい る相平衡がpHをふくまない軸上に縮退しています。実際、3次元化学 ポテンシャル図の一点には多くの化学種が関与しています。

図を図A2.7のように表示するためには、水溶液化学種 MnO_4^- と MnO_4^{2-} を透明にする必要があります。

図A2.7 で比較を行っています。ここでは、図A2.6と同じ相平衡を通常の3次元線図にプロットしてあります。この図では、Li⁺と Mn²⁺の安 定域が非水溶液化学種とともに示されています。これより、水溶液化 学種がどのように通常の相平衡に影響を与えるかが明白になります。