

全固体電気化学エネルギー変換デバイスにおける電極過電圧理論

Theory on Electrode Over Potential of All-Solid Electrochemical Energy Device

物材機構 °小林 清, 鈴木 達

National Institute for Materials Science, °Kiyoshi Kobayashi, Tohru S. Suzuki

E-mail: KOBAYASHI.kiyoshi@nims.go.jp

【緒言】全固電気化学エネルギー変換デバイスは自然エネルギー活用や高効率エネルギー利用において重要になっている。電気化学エネルギー変換デバイスにおける充放電損失には固体電解質部分のオーム損と電極過電圧がある。電極過電圧は存在が認識されているものの、エネルギー変換理論体系としてモデル化されていない。本研究では固体電解質の基礎となる静電ポテンシャルを組み込んだ化学熱力学を古典不可逆系に拡張した固体内イオン輸送理論から全固体電気化学エネルギー変換デバイスにおける電極過電圧、特に濃度過電圧発生のメカニズムについて考察する。

【理論】開放系かつ静電場を考慮した微小内部エネルギー変化 (dU) は $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \phi dq$ で与えられる。ここで $T, S, p, V, \mu_i, n_i, \phi, q$ はそれぞれ絶対温度、エントロピー、全圧力、体積、構成化学種 i の化学ポテンシャル、構成種のモル分率、静電ポテンシャル、電荷量である。イオンは粒子性と付随する電荷が不可分なため、部分電荷量 (q_i) を用いると $q_i = z_i F n_i$ が成立する。ここで F はファラデー定数である。この上記二つの関係を組み合わせると、 $dU = TdS - pdV + \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i$ となる。加えてイオン結晶では電気的中性が保たれるため $\sum q_i = 0$ が要請される。さらに $dU = TdS - pdV + \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i$ から、イオンに対する共役ポテンシャルは化学ポテンシャルと静電ポテンシャルを含む $\mu_i + z_i F \phi$ となる。したがって、この項を一つのポテンシャル（電気化学ポテンシャル、 $\tilde{\mu}_i$ ）として扱う。これらの関係を古典不可逆熱力学系に拡張することでイオン電流の基本式、 $i_i = -(\sigma_i A / z_i F) \nabla \tilde{\mu}_i$ が導出される。ここで i_i と σ_i はイオン種 i の部分電流とイオン伝導度を、 A はイオンが通過する断面積を示す。局所平衡条件から $\tilde{\mu}_i$ は中性化学種 i の化学ポテンシャル (μ_i) と自由電子の電気化学ポテンシャル ($\tilde{\mu}_e$) を用いて $\tilde{\mu}_i = \mu_i - z_i \tilde{\mu}_e$ で与えられる。イオン電流と局所平衡の関係および σ_i の実験定義式を適用し、さらに電気化学エネルギーデバイスから外部電流を取り出すときの実行駆動力が充放電時端子間電圧 (E) と開回路電圧 (E^{oc}) の差であること、電極/電解質界面において電極側から電解質に流放出する中性化学種 i の流量 (j_i) と電解質中のイオン電流が等しいことを考慮すると下記関係が導出される。

$$(E - E^{oc})i_i = R_i i_i^2 + j_i \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\parallel}}{a_i^{\parallel oc}} - j_i \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\perp}}{a_i^{\perp oc}} \equiv R_i i_i^2 + j_i \eta_i^{\parallel} + j_i \eta_i^{\perp}$$

$a_i^{\parallel}$, $a_i^{\perp}$ は通電時の電極/電解質界面における正極および負極の中性化学種 i の化学活量, $a_i^{\parallel oc}$, $a_i^{\perp oc}$ は開回路状態時の電極/電解質界面における正極および負極の中性化学種 i の化学活量, $\eta_i^{\parallel}$, $\eta_i^{\perp}$ は正極および負極の濃度過電圧を示す。この関係は電気化学エネルギー変換デバイスにおける充放電時のエントロピー生成速度の釣り合いを表している。濃度過電圧は定常電流発生時、電極内部における中性化学種 i の拡散に必要なポテンシャル勾配と関係している。