



二次電池の指導について



上宮太子高等学校
ト部 吉庸 (うらべ よしのぶ)

1. はじめに

電池は、各電極で電子の授受を行う物質（活物質）が、電池に内蔵されているか否か、また、充電が可能か否かの違いによって次のように分類される。

	内蔵されている	内蔵されていない
充電が不可能	一次電池	燃料電池
充電が可能	二次電池	レドックス・フロー電池*1

各種の二次電池のエネルギー密度（図1）を調べると、二次電池は軽量化、小型化の方向へ発展してきた。そこで、各種の二次電池の構成、特徴および反応について考えてみた。

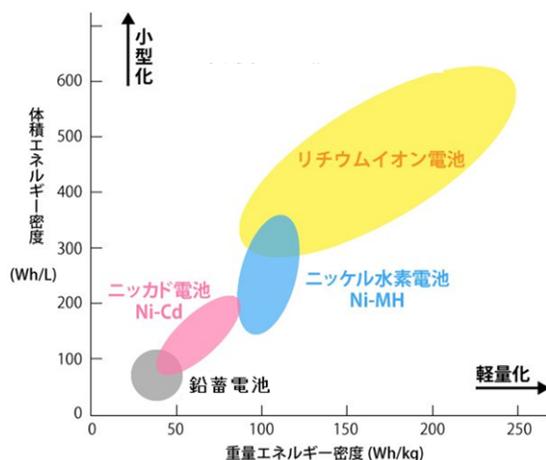


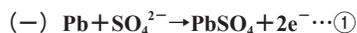
図1 二次電池のエネルギー密度の比較

2021年の全電池の販売金額（電池工業会のデータ）によると、一次電池7%（内訳：マンガン乾電池48%，酸化銀電池17%，リチウム電池35%）、二次電池93%（内訳：鉛蓄電池17%，ニッケル-水素電池22%，リチウムイオン電池61%）で、二次電池が圧倒的に多い。

2. 鉛蓄電池について

鉛蓄電池は1859年、フランスのプランテによって発明された世界初の二次電池である。負極活物質に鉛Pb、正極活物質に酸化鉛(IV)PbO₂、電解液に希硫酸H₂SO₄を用いており、現在でも自動車の電池として広く使用されている。

負極では、Pbは酸化されてPb²⁺となるが、直ちに希硫酸中のSO₄²⁻と結合し、不溶性のPbSO₄として極板に付着する。



正極では、PbO₂は還元されてPb²⁺となるが、直ちに希硫酸中のSO₄²⁻と結合して、PbSO₄となり極板に付着する。



式①の標準電極電位E⁰の値は+0.35Vなので、Pbの還元力はさほど大きくないが、式②のE⁰の値は+1.70Vなので、PbO₂の酸化力は大きく、反応全体として、①+②より、鉛蓄電池の起電力は+1.70+0.35=2.05Vと求められる。

鉛蓄電池の放電により生成する硫酸鉛(II)PbSO₄は電気の絶縁体であり、放置するとしだいに硬い結晶に変化する（サルフェーションという）ため、極板が完全にPbSO₄の結晶で覆われる前に充電する必要がある。すなわち、鉛蓄電池は浅い放電とこまめな充電を繰り返しながら使用する自動車用電源に適しており、満充電での使用が予想される非常用の電源としての用途にも適している。

鉛蓄電池の放電による起電力低下の原因は、①両極に絶縁体であるPbSO₄が付着して、電流が流れにくくなること、②電解液の硫酸の濃度が薄くなり、電極

*1 電解液中でおこる可逆的なイオンの酸化還元反応（レドックス反応）を組み合わせた電池。再生可能エネルギーで発電した電力を大規模に貯蔵する電池として、注目されている。

反応が起こりにくくなることなどの原因が考えられる。しかし、充電時には、極板に付着した PbSO_4 は優先的に反応することができるので、電解液中の水の電気分解は起こらず、二次電池としての構成条件を満たしている。もし、 PbSO_4 が水に可溶であったならば、充電時の (-) 極では、 Pb^{2+} ではなく H^+ が反応して、 H_2 が発生し、充電は不可能になる^{*2}。

また、 Pb は水素過電圧が大きいため、自己放電^{*3} が起こりにくく、希硫酸は H^+ による高い電気伝導率を示すので、鉛蓄電池の内部抵抗は小さく抑えられ、鉛蓄電池は二次電池として好適な条件を備えている。また、 PbO_2 は金属酸化物でありながら、かなり大きな電気伝導率を示し^{*4}、乾電池の正極活物質に用いる酸化マンガン (IV) MnO_2 のように、導電剤 (炭素粉末) を添加する必要はない。

鉛蓄電池の長所として、①コストが安い、②水溶液を電解液とする電池の中では起電力が最も高い、③電解液が水溶液なので、発火の危険がない、④満充電の状態でも劣化しないなどがあげられる。一方、鉛蓄電池の短所として、① Pb を用いるため、電極の質量が大きい、②充電せずに過放電を続けると、充電ができなくなる、③単位質量、および単位体積あたりのエネルギー密度 (電池容量) が小さいなどがあげられる。

3. ニッケル・カドミウム電池について

水中での移動速度が最大である H^+ を多く含む強酸の水溶液は高い電気伝導率を示すが、金属を腐食させる性質が強く、電池の電解液としては最適なものではない^{*5}。

水中での移動速度が2番目に大きい OH^- を多く含

む強塩基の水溶液も高い電気伝導率を示し、金属を腐食させる性質が酸の水溶液ほど大きくないので、電池の電解液には多く使用されている。

電解液に強塩基の水溶液を用いた二次電池では、放電生成物の水酸化物が水に不溶であれば、充電時には、極板に付着した水酸化物が優先的に反応できるので、二次電池としての構成条件を満たしている。

強塩基の電解質には、 NaOH ではなく KOH が用いられる。それは、水中でのイオンの移動速度は、 Na^+ よりも K^+ の方が大きいためである^{*6}。ニッケル・カドミウム電池の電解液には、電気伝導率が最大となる濃度 30% の KOH 水溶液が用いられている。

KOH 水溶液を用いた二次電池の負極活物質には、常温で水と反応する $\text{Li}\sim\text{Na}$ は使えない。放電と充電の両方が可能であり、常温で水と反応しない $\text{Mg}\sim\text{Pb}$ が適当である。 Mg ($E^0 = -2.36\text{V}$)、 Al ($E^0 = -1.66\text{V}$) などを使うと、起電力が 2V を超える二次電池が得られる。しかし、電解質水溶液を用いた電池では、一般的に、起電力が 1.5V を超えると水の電気分解が起こってしまうので、 Mg や Al は適切ではない。したがって、イオン化傾向が中程度の Zn (-0.76V)、 Fe (-0.44V)、 Cd (-0.40V)、 Ni (-0.25V) あたりを使うと、起電力が 1.0~1.5V までの二次電池が得られるので適切である。

強塩基の電解液を用いた二次電池の負極活物質には、上記の Zn 、 Fe 、 Cd 、 Ni のうち、どの金属が最適だろうか。いずれも放電によって、水に不溶性の水酸化物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を生成する。 Zn と Cd は水素過電圧が大きく自己放電しにくいだけでなく、過充電の際に H_2 が発生しにくいので適当である。一方、 Fe と Ni は水素過電圧が小さく

^{*2} 水溶液を電解液とする電池では、理論上、水の分解電圧 (理論値: 1.23V) 以上の起電力をもつ電池は機能しない。例えば、起電力が 2.0V もある鉛蓄電池を放電すると、電解液の希硫酸中の水分子が電気分解されてしまうからである。実際には、 Pb の水素過電圧や PbO_2 の酸素過電圧が大きいため、水の電気分解はおこらない。また、鉛蓄電池を充電する際には 2.0V 以上の電圧を印加するため、電解液中の水分子が電気分解されるはずであるが、実際には、極板が PbSO_4 で覆われている間は、 PbSO_4 が優先的に反応するため、水の電気分解はおこらない。

^{*3} 電池を開回路の状態でも放置したとき、電池内部で放電が進み、その容量が次第に減少する現象。

^{*4} 酸化鉛 (IV) PbO_2 の電気伝導率は、多くの金属酸化物の中では大きな値を示す。これは PbO_2 が実際の化学式は PbO_x ($1.8 < x < 2.0$) で表され、 Pb^{4+} に対して O^{2-} が化学量論組成よりも不足した不定比化合物 (ペルトライド化合物) であることと関係がある。すなわち、 PbO_x の電気的中性を保つために、 Pb^{4+} の一部は Pb^{2+} に変化しており、 Pb^{2+} の一部が Pb^{4+} に電子を与える電荷リレーを繰り返すことにより、金属酸化物の中ではかなり大きな電気伝導率を示す。

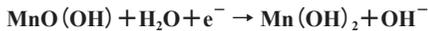
^{*5} 硫酸中であっても、鉛 Pb はその表面に安定な酸化被膜を生じるので、例外的に鉛蓄電池として使用することができる。このように考えてみると、鉛 Pb は二次電池の電極として誠に適した金属といえる。

^{*6} サイズの小さな Na^+ の方が K^+ よりも水合力が強く、イオンの周囲に多くの水分子を引きつける。結局、水和イオンの半径は K^+ のほうが Na^+ よりも小さく、 K^+ の移動速度は Na^+ よりも速く、 KOH 水溶液の方が電気伝導率は大きくなる。

自己放電しやすいだけでなく、過充電の際に H_2 が発生しやすいので不適當である。さらに、両性金属の Zn はその水酸化物 $Zn(OH)_2$ が強塩基性では $[Zn(OH)_4]^{2-}$ として極板から溶解するので、充電がうまく進行しない。したがって、電解液に強塩基の水溶液を用いた二次電池の負極活物質には、Cd が最適である。

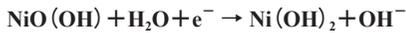
多くの一次電池の正極活物質には MnO_2 が用いられるが、 MnO_2 は酸性溶液中では酸化剤として働くが、塩基性溶液中では酸化剤として働かないので、 MnO_2 を二次電池の正極活物質には使えない。

また、酸化水酸化マンガン(III) $MnO(OH)$ を二次電池の正極活物質に用いた場合、放電時には次の反応が起こる。



生成物の水酸化マンガン(II) $Mn(OH)_2$ は極めて不安定な物質であり、この反応の進行は確認されていない。以上より、二次電池の正極活物質として $MnO(OH)$ は適切ではない。

一方、酸化水酸化ニッケル(III) $NiO(OH)$ を二次電池の正極活物質に用いた場合、放電時には次の反応が起こる。



生成物の水酸化ニッケル(II) $Ni(OH)_2$ は安定な物質であり、この反応の進行は確認されている。また、 $NiO(OH)$ は酸素過電圧が大きく、過充電の際にも、水の電気分解による O_2 は発生しにくい。以上より、二次電池の正極活物質には $NiO(OH)$ が最適である。

ニッケル-カドミウム電池 (Ni-Cd 電池) の電池式は次のように表される。



起電力：約 1.3V

(負極での反応) 放電時には、Cd から Cd^{2+} が溶解し、近くにある塩基の OH^- と反応し、不溶性の $Cd(OH)_2$ となり、極板に付着する。このときの反応は次式で表される。



$E^0 = +0.81V$

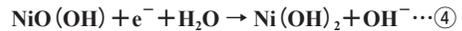
充電時には、 $Cd(OH)_2$ 中の Cd^{2+} が電子を受け取り Cd に戻る。このときの反応は式③の逆反応で表される。

この電池は、放電生成物が極板に付着しているので、

充電時に優先的に反応することが可能であり、二次電池としての構成条件を満たす。また、Cd は、Zn や Pb と同様に、水素過電圧が大きく、負極に用いたとき、自己放電が起こりにくく、過充電の際に水の電気分解を防ぐ役割も果たす。さらに、 $Cd(OH)_2$ を長時間放置しても、 $PbSO_4$ のような結晶化が起こりにくいので、鉛蓄電池とは逆に、深い放電が可能である。また、鉛蓄電池と比較すると、電極の質量がかなり軽量であり、単位質量・体積あたりのエネルギー密度が大きいという利点もある。

(正極での反応) $NiO(OH)$ は、 Ni^{3+} の両側を O^{2-} を取り囲むような層状構造をしており、各層間には H_2O 分子が自由に動ける空間がある。

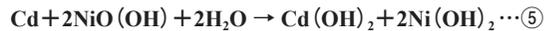
放電時には、 $NiO(OH)$ 中の Ni^{3+} が電子を受け取り Ni^{2+} になる。同時に、電荷のバランスをとるために、層内の O^{2-} が H_2O 分子から H^+ を受け取り $Ni(OH)_2$ となり極板に付着する。このときの反応は次式で表される。



$E^0 = +0.52V$

充電時には、 $Ni(OH)_2$ 中の Ni^{2+} が電子を放出して Ni^{3+} になる。同時に、電荷のバランスをとるために、 $Ni(OH)_2$ の OH^- から H^+ が放出されて O^{2-} となり、 $NiO(OH)$ になり極板に付着する。このときの反応は式④の逆反応で表される。

③+④より、Ni-Cd 電池全体の反応式は次の通りである。



Ni-Cd 電池の起電力は、③、④式の標準電極電位 E^0 の値から、 $+0.81 + 0.52 = 1.33V$ と求められる。

Ni-Cd 電池は、充・放電しても電解液の KOH 濃度は変化しないので、長く放電しても一定の起電力を保つ。

4. ニッケル・水素電池について

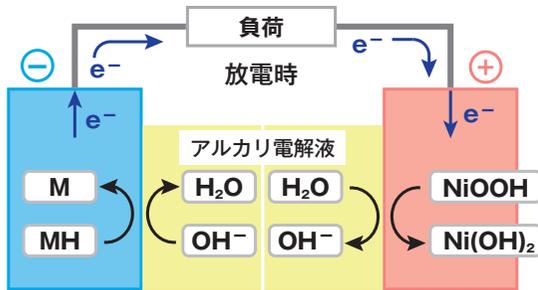
Cd の有害性に伴う環境問題への配慮から、Ni-Cd 電池の負極活物質の Cd を水素吸蔵合金^{*7}の水素に置換した構造をもつニッケル-水素電池 (Ni-H 電池) が開発された。Ni-H 電池の電池式は次のように表される。



起電力：約 1.3V

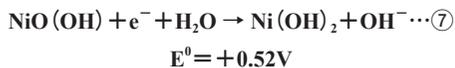
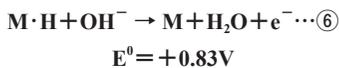
^{*7} 結晶格子の隙間に水素 H 原子を取り込み、多量の水素を吸蔵する合金。この合金本体を M、水素を吸蔵した状態の合金を $M \cdot H$ と表す。

負極には、Niめっきした鉄板に水素吸蔵合金を塗布したものを、正極には、多孔質のNi板にNi(OH)₂を充填したものが使われ、約30% KOH水溶液を電解液とし、耐塩基性の高分子不織布をセパレーターとして用い、これを予め充電したものが市販されている。



Ni-H電池では、過充電しても、正極で発生するO₂を負極のHと反応させてH₂Oとして吸収するため、負極のM・Hを正極のNiO(OH)よりも多く充填することにより、その密閉化を実現した。

(負極での反応) 放電時には、水素吸蔵合金MHから解離したHが酸化されてH⁺となるが、直ちに、近傍にある塩基のOH⁻と反応してH₂Oとなる。このとき次の反応が起こる。



⑥の式は塩基性条件での水素Hの酸化反応を示している。⑥+⑦より、Ni-H電池全体の反応式は次の通りである。



したがって、Ni-H電池の起電力は、⑥、⑦式の標準電極電位E⁰の値から、+0.83+0.52=1.35Vと求められる。

Ni-H電池の起電力は、Ni-Cd電池の起電力とほぼ等しいので、互換性がある。また、Ni-H電池は、充・放電しても電解液のKOH水溶液の濃度は変化しないので、長く放電しても一定の起電力を保つ。また、Ni-H電池の単位質量・体積あたりのエネルギー密度はNi-Cd電池の約2倍もあるので、Ni-Cd電池からNi-H電池への転換が進行中である。ただし、二次電池を完全に放電せず、浅い放電と充電を繰り返すと、

その電圧が低下する現象を**メモリー効果**という。Ni-Cd電池、Ni-H電池のいずれにもメモリー効果がみられるので、正極活物質のNiO(OH)やNi(OH)₂に原因があると考えられる。

5. リチウムイオン電池の開発

リチウムLiは最も軽く、かつ酸化還元電位E⁰が最も卑な値をもつので、Liを負極に用いて、高起電力で小型の一次電池である**リチウム電池**が開発され、1976年に商品化された。しかし、Liは水と反応するので、電解液には水溶液を使用できない。そこで、負極活物質に金属Li、正極活物質にフッ化黒鉛(CF)_nや酸化マンガン(IV)MnO₂、電解液にエチレンカーボネート(CH₂O)₂COなどの有機溶媒に、電導性を高めるために過塩素酸リチウムLiClO₄などの塩類を加えてつくられ、その起電力は2.8~3.0Vである。

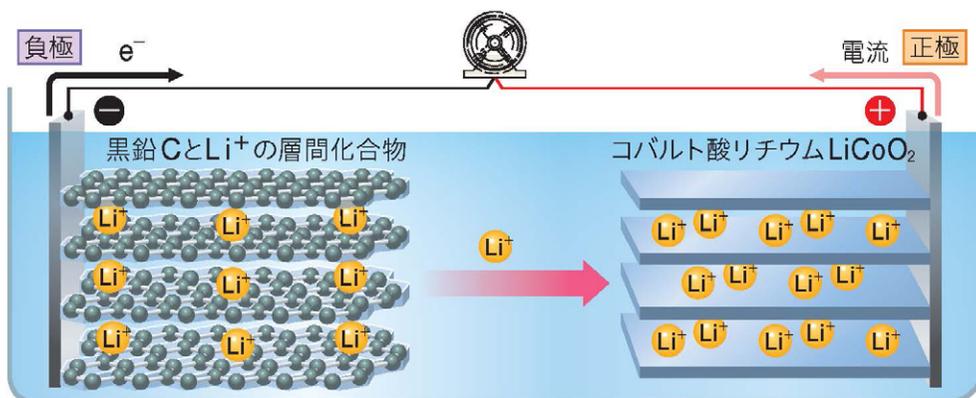
続いて、金属Liを用いた高起電力で大容量の二次電池の制作が試みられた。放電時の負極では、LiがLi⁺になるのは何も問題はないが、充電時の負極では、Li⁺がLiに戻るとき、樹枝状の結晶をつくり、これが正・負極間を仕切るセパレーターを突き破り、ショート(短絡)が原因となって発火事故を起こし問題となった。

そこで、1985年、日本の吉野彰博士らによってLi⁺を負極-正極間を往復させることで、安全に充・放電ができる二次電池が開発され、1991年、**リチウムイオン電池**と命名されて商品化された。現在、パソコン、スマートフォン、電動自転車、電気自動車などに広く使用されている。

リチウムイオン電池は、負極活物質には黒鉛Cの層状構造にLi⁺が収容された層間化合物Li_xCを、正極活物質には層状構造をもつコバルト(III)酸リチウムLiCoO₂(酸化コバルト(IV)CoO₂の層状構造の間に、Li⁺が収容された層間化合物)が使われている。また、電解液には有機溶媒であるエチレンカーボネート(CH₂O)₂COなどの有機溶媒に、六フッ化リン酸リチウムLiPF₆などのリチウム塩を加えたものが一般的である。

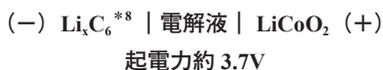
6. リチウムイオン電池の反応

鉛蓄電池など多くの二次電池は、満充電の状態でも市販されておりすぐに使用できる。しかし、リチウムイオン電池は、未充電の状態でも市販されており、予め充



リチウムイオン電池の放電時の反応 化学基礎 academia p.183

電を行わなければ使用できない。これにより、リチウムイオン電池の満充電の状態は化学的に安定ではないことが推察される。なお、リチウムイオン電池の電池式は次式で表される。



充電時の正極の反応

充電時の正極では、正極活物質の LiCoO_2 から電解液中に Li^+ が抜け出すとともに、 Co^{3+} が酸化されて Co^{4+} となる。しかし、 LiCoO_2 中の Li^+ の半数以上が抜け出すと、 CoO_2 の層状構造が不安定になるので、充電時には、 Li^+ の約半分を残しておく。したがって、その反応式は次式で表される。

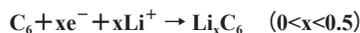


充電時の負極の反応

充電時の負極では、負極活物質の黒鉛 C_6 中に Li^+ の一部が収容される。このとき、電荷のバランスをとるために、黒鉛自身は電子を受け取ると考えればよい^{*10}。

ただし、黒鉛では六員環 1 個あたり最大 1 個の Li^+ が収容可能であるが、実際には、 Li^+ を半分程度収容するのに止めている。したがって、その反応式は次式

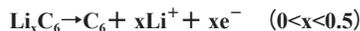
で表される。



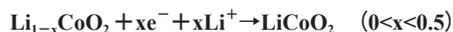
このとき、 Li^+ が電子 e^- を受け取り、 Li 原子の状態になっているのではない。イオン化傾向が最大の Li^+ が電子 e^- を容易に受け取ることはなく、むしろ、黒鉛自身が外部から送られてきた電子を受け取り、その結果、 Li^+ が黒鉛の層状構造の中へ収容されるようになったと考えるのが自然である^{*11}。

放電時の負極・正極の反応

放電時の負極では、層状構造に Li^+ が取り込まれた黒鉛は、もとの黒鉛よりもエネルギーの高い状態にあるから、その Li^+ の一部は自発的に抜け出し、同時に、電荷のバランスをとるために、黒鉛から電子が放出される。その反応式は、次式で表される。



放電時の正極では、 Li^+ の一部が抜けた $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ よりも、 CoO_2 に最大限の Li^+ が取り込まれた LiCoO_2 の方がエネルギーの低い状態にあるから、 CoO_2 の層状構造の中に自発的に Li^+ が入り込むとともに、同時に、電荷のバランスをとるために、 Co^{4+} が電子を受け取り Co^{3+} となる。その反応式は、次式で表される。



^{*8} 黒鉛 C は正六角形を基本単位とする層状構造をなし、その層間に収容される Li^+ の数は、六員環 1 個あたり最大 1 個なので、最大量の Li^+ が収容された黒鉛は LiC_6 と表す。したがって、一般に $0 < x < 0.5$ 個の Li^+ が収容された黒鉛は、 Li_xC_6 と表す。

^{*9} したがって、満充電の状態の正極は、コバルト(III)酸リチウム LiCoO_2 から約半分の Li^+ が抜け出した状態にある。この状態の化合物中の Li^+ の割合は整数では表せないので、 Li^+ が抜け出した割合を x ($0 < x < 0.5$) とすると、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と表せる。

^{*10} 黒鉛を多数のベンゼン環が縮合した構造と見なすと、黒鉛にはドーナツ状の π 電子雲が存在する。この π 電子は層内を自由に移動することが可能であるが、この中へさらに外部の電子を受け入れることは可能である。しかし、この状態は π 電子の密度が高く、黒鉛にとってはエネルギーの高い不安定な状態であると考えられる。

^{*11} 黒鉛の層間距離は 0.335 nm であり、収容される Li^+ (直径 0.180 nm) はその 54%、 Li 原子 (直径 0.304 nm) はその 91% の大きさであり、 Li 原子と C 原子の電子雲どうしの反発を考慮すると、 Li 原子の状態での黒鉛の層状構造への収容は考えにくい。

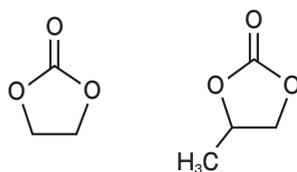
リチウムイオン電池の放・充電の反応は、ともに層状構造をもつ黒鉛や遷移金属の酸化物に、 Li^+ が挿入・脱離を伴う反応（インターカレーション反応）とみることができる。したがって、リチウムイオン電池は放・充電を繰り返しても、電極自身には化学変化はなく、二次電池としての可逆性は極めて良好である。リチウムイオン電池の長所として、①高起電力で、単位質量・体積あたりのエネルギー密度が大きい、②繰り返しの充・放電にも強い、③自己放電が少なく、メモリー効果も起こらないなどがあげられる。一方、その短所として、①電解質が有機溶媒なので、発火の危険性がある、②鉛蓄電池とは異なり、満充電の状態は不安定であり、劣化しやすい^{*12}などがあげられる。

リチウムイオン電池の電解液

電解液に水溶液を用いる限り、理論上、水の分解電圧（理論値1.23V）以上の起電力の電池はつくれない。なぜなら、その電池自身の起電力によって、水の電気分解が起こるからである。しかし、実際の水の電気分解では、水素過電圧や酸素過電圧が必要となるので、最大2Vまでの鉛蓄電池は可能であるが、水溶液を電解液とする限り、それ以上の起電力の電池をつくることは不可能である。

現在、非水溶液である有機溶媒の炭酸エステルを電解液として用いた二次電池が実用化されており、その分解電圧は約5Vである。したがって、この有機溶媒を電解液に用いても、それ以上の起電力の電池はつくれない。したがって、リチウムイオン電池の起電力を高めるには、それに耐える電解液を選択しなければならない。そのため、電解液にイオン液体^{*13}を使用することが研究されている。

また、有機溶媒の電気伝導度は水溶液に比べてかなり小さい。一般に、電解液の電気伝導度は、イオンの濃度とイオンの移動速度に比例する。そこで、有機溶媒に電気伝導度が大きくなるように適当な電解質が加



エチレンカーボネート

プロピレンカーボネート

えられる。すなわち、加えた電解質のイオン濃度を大きくするには、誘電率の大きい有機溶媒を選べばよい。すなわち、カルボニル基とエーテル結合をもつ環状構造の炭酸エステルは、強い極性を持ち、高い誘電率 ϵ を示す。例えば、エチレンカーボネート（ $\epsilon \approx 94$ ）とプロピレンカーボネート（ $\epsilon \approx 64$ ）は、水（ $\epsilon \approx 80$ ）に匹敵する誘電率を示し、 Li^+ を含む電解質を高濃度で溶解できる。

また、この溶媒に溶かす電解質として、いずれも電離度の大きな強酸の塩であり、六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 や過塩素酸リチウム LiClO_4 などが用いられる。なお、これらの塩が有機溶媒中で電離すると、 PF_6^- や ClO_4^- が生じるが、いずれもイオンサイズが大きくその移動速度は小さい。その代わりに、 Li^+ によって電荷が運ばれる割合（輸率）が大きくなり、 Li^+ の電気伝導度を高めることができる。

リチウムイオン電池の活物質

リチウムイオン電池の起電力を高めるには、負極と正極の電位差を大きくすればよい。負極活物質に使われる黒鉛は化学的に安定で電導性は大きく、これに代わる物質は考えにくい。

一方、正極活物質に使われるコバルト(III)酸リチウム LiCoO_2 は電導性が黒鉛ほど高くなく、また、含まれるコバルト Co は高価な希少金属であり、資源の枯渇も心配されている。そこで、Coの一部をより安価な Ni, Mn などへ転換し、かつ、その性能を高める研究が進められている^{*14}。現在使用されているリチ

^{*12} リチウムイオン電池は層間化合物同士の Li^+ のやり取りを原理としているが、ストークス半径（溶媒和された状態でのイオン半径）の大きい Li^+ が溶媒和と脱溶媒和を繰り返しながら、両極を往復するため、両極材料は膨潤・収縮を繰り返すことになり、これがリチウムイオン電池の寿命を短くする原因の1つである。

^{*13} イオン間に働くクーロン力は、両イオンの電荷の積に比例し、イオン間距離の2乗に反比例する。そこで、比較的大型のイオンからなる物質をつくれれば、クーロン力が弱くなり、常温でも液体で存在することが可能となる。このような物質をイオン液体という。イオン液体を電解液に使うと、新たに電解質を加えなくても自身が電導性を示す。また、イオン液体は不揮発性であり難燃性であるから、過充電などによる発火の危険性が少なくなることが期待される。

^{*14} 正極活物質には遷移元素の後半の金属原子を含む酸化物が選ばれる。また、価数が高い金属イオンを含むほど電子を奪いにくくなるので、正極活物質としての電極電位が高くなる。現在、主に使用されているのは、第4周期9族の $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ であるが、7族の $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、10族の $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ などが候補にあげられている。

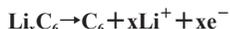
ウムイオン電池は、電解質に可燃性の有機電解液を用いたものであるが、将来的には、難燃性の無機の固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の研究・開発が盛んに進められている。

7. リチウムイオン電池をどう教えるか

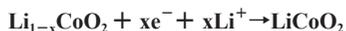
リチウムイオン電池は、負極活物質に層状構造をもつ黒鉛 C、正極活物質に層状構造をもつコバルト(III)酸リチウム LiCoO_2 、電解液には極性のある有機溶媒にリチウム塩を加えたものが使用され、その起電力は約 4V もある。

負極には Li^+ を含む黒鉛が使用されるが、 Li^+ の含む割合は整数では表せない、ある小数 x とすると、化学式は Li_xC_6 ($0 < x < 0.5$) となる。

放電時の負極では、黒鉛中に収容された Li^+ が抜け出す。



放電時の正極では、一部の Li^+ が抜け出したコバルト(III)酸リチウムは、 Li^+ の抜け出した割合を、ある小数 x とすると、化学式は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ^{*15} となり、その中に x 個の Li^+ を取り込むことができる。

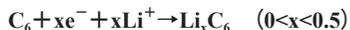


リチウムイオン電池の全体の反応は、次式の通り。

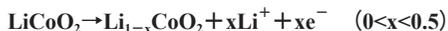


放電時、電解液中では x mol の Li^+ が負極から正極へ移動するとともに、負極から正極へ x mol の電子が移動する。この反応が自発的に進行するのは、 Li^+ にとって、黒鉛の層状構造にいるよりも、 CoO_2 の層状構造にいる方がエネルギーの低い安定な状態にあるからである。

充電時の負極では、黒鉛 C_6 の層状構造に Li^+ の一部が取り込まれる。このとき、電荷のバランスをとるために、黒鉛自身は電子を受け取り、負電荷を帯びる。



充電時の正極では、正極活物質の LiCoO_2 から Li^+ の一部が抜け出す。このとき、電荷のバランスをとるために、 Co^{3+} が酸化されて Co^{4+} となる。



このとき、電解液中では x mol の Li^+ が正極側から負極側へ移動する。すなわち、 Li^+ にとって居心地のよい CoO_2 の層状構造から、居心地のよくない黒鉛の層状構造に Li^+ を移動させるには、外部からエネルギーを供給する必要がある。

8. まとめ

一般に、二次電池の反応は、自発的に進行する放電時の反応を説明した後、その逆反応が充電時の反応であると説明されることが多い。しかし、リチウムイオン電池の満充電の状態（負極の Li_xC_6 は黒鉛の層状構造に一部の Li^+ が収容された層間化合物。正極の $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ は CoO_2 の層状構造に一部の Li^+ が挿入された層間化合物。）は、化学的に安定ではなく、化学式や言葉で表現するのが難しい。一方、未充電の状態（負極： C_6 、黒鉛。正極： LiCoO_2 、コバルト(III)酸リチウム）は化学的に安定であり、化学式や言葉で表現するのは比較的簡単である。したがって、リチウムイオン電池に限っては、充電時の反応を先に説明した後、その逆反応が放電時の反応になると説明した方がよいと思われる。

また、通常、電池の反応は、電子の授受に基づいて説明される。しかし、リチウムイオン電池に限っては、電子の授受が明確ではなく、説明しにくい。そこで、リチウムイオン Li^+ の出入りによって生じる電荷のアンバランスを解消するために、電子の授受がどう行われるのかを生徒に考えさせるのがよいと思われる。

例えば、放電時の負極では、 Li^+ が収容された黒鉛では、 Li^+C^- のように黒鉛が負電荷を帯びた状態にあるが、 Li^+ が黒鉛から出ていくと負電荷が過剰となり、この電荷のアンバランスを解消するには、黒鉛から電子が放出される酸化反応が起こると考えればよい。一方、放電時の正極では、一部の Li^+ が抜け出した $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に Li^+ が入ってくるので、正電荷が過剰となり、この電荷のアンバランスを解消するには、 Co^{4+} が電子を受け取り Co^{3+} となる還元反応が起こると考えればよい。

このように、リチウムイオン電池の場合は、他の二次電池とは少し異なった指導方法が有効であると考えられるので、先生方もぜひ実践して頂ければと思います。

^{*15} LiCoO_2 は CoO_2 の層状構造に最大量の Li^+ が挿入された化合物で、この状態では Li^+ が入れない。そこで、充電によって一部の Li^+ が抜け出した状態 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0.5$) にしておくと、 x 個の Li^+ が入ることができる。なお、 LiCoO_2 中から Li^+ が半分以上抜け出すと、 CoO_2 の層状構造が不安定になるので、 Li^+ の約半分が残るようにしておく。