

さまざまな電気機器を動かすために使用されるマンガン電池、アルカリ電池などは馴染み深いものとなっています。最近ではデジタル・カメラや携帯電話などで充電式のニッケル水素蓄電池、リチウム・イオン2次電池などもよく目にします。電卓や腕時計などで使用される太陽電池や、最近世間に認知されつつある燃料電池などもあります。

ただし、電池をその名のとおり「電気を貯めている池」と考えると、太陽電池は光を電気エネルギーに変換しているのではほかの電池とはちょっと性格が異なります。実際、英語では太陽電池は photovoltaic device となり、battery とは区別した名称で呼ばれています。

最近、電池のなかで特に盛んに研究されているのが、2次電池と呼ばれる充電式の電池と燃料電池でしょう。燃料電池は、まだ実際に普及していないのでそれほど目にする機会はありません。本稿では身近な電池として2次電池、特にリチウム・イオン2次電池を例にとって、原理や構造について解説します。

電池の分類と電圧発生のしくみ

● 電池の分類

電池は大きく分類すると、化学電池と物理電池となります。一般に電池というと化学電池のことを指し、化学反応を利用して電気エネルギーを取り出しています。主には1次電池、2次電池、燃料電池、再生型電池となります(図1)。

1次電池では、一度使用すると電池としての機能はなくなります。いったん放電してしまうと、初めの状態に戻すことはできないためです。一方、2次電池は、いったん放電したあと、充電により再び使用可能になります。これは充電により電気のエネルギーを与えることによって、放電前の状態に戻ることができるからです。

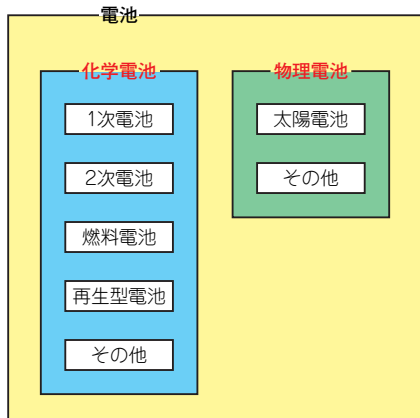


図1 電池の分類

これらとは別に、燃料電池はその名のとおり、燃料を供給し続けるかぎり、ずっと電気を発生し続けられますので、電池の中にエネルギーを詰め込んだ1次、2次電池とは異なったシステムといえます。

また、再生型電池は、電気エネルギーを取り出したあと、不活性になった物質を電池の外に取り出して貯蔵し、充電時にその物質を再び電池に導入して賦活する形式の電池です。電力貯蔵に向けた電池であるといえます。

さて、これらの電池の中では何が起きているのでしょうか。どのようにして化学反応により電圧を発生しているのか考えてみましょう。

● 電池と化学反応

電池に正極(プラス極)と負極(マイナス極)があるのがご存知のとおりです(図2)。実は放電あるいは充電中には、電池の中のそれぞれの極で化学反応が進行しています。さまざまな化学反応が利用されていて、それが各電池の性質を決めています。基本的には、正極では電子を吸収する反応、負極では電子を放出する反応が起こります(図3)。

実際に電池を使用するときには、電子が回路を負極から正極の向きに移動します。すなわち電流は、ご存知のように仮想的なプラス粒子の流れですので、正極から負極に流れると表現します。

電子を放出する反応や吸収する反応のことを、化学の分野ではそれぞれ酸化反応、還元反応と呼びます。そして、世の中には数え切れないほど多くの酸化反応、還元反応が知られています。

電池にとって問題なのは、どのような酸化反応、還元反応を組み合わせるかということなのです。組み合わせ方によっては、電圧(起電力)が生じません。すなわち電池とはなりません。それでは、組み合わせる反応はどのようにして選ばれるのでしょうか。

● 起電力の発生

最も大事なことは、全体として化学反応が自発的に起こらなければならないということです。つまり、酸化反応で放出された電子のエネルギーが、還元反応で吸収

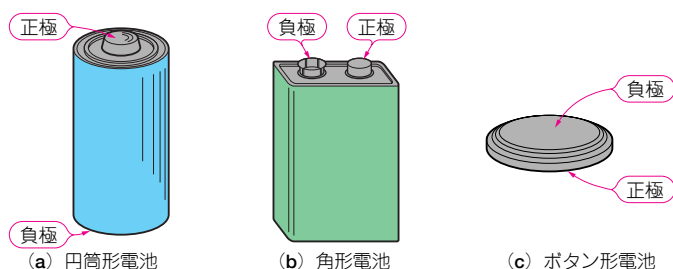


図2 乾電池と正負極の例

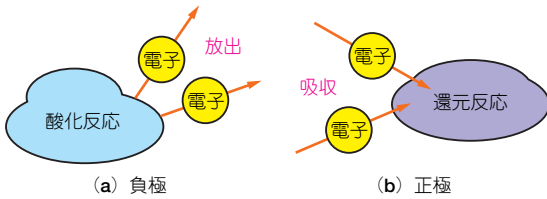


図3 酸化反応と還元反応

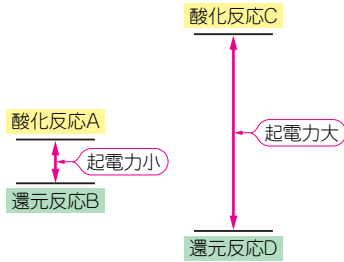


図5 起電力は反応の組み合わせで決まる

される電子のエネルギーよりも高ければ、反応の組み合わせによって電子の受け渡しが自発的に進みます。そして、そのエネルギー差のぶだけ起電力を発生できます。逆に言えば、酸化反応によって放出された電子のエネルギーが、還元反応で要求されているエネルギーをもたない場合には、全体として反応が進まず、起電力を発生できないことになります。

これらのことは、図4に示すように滑り台と似ています。階段を昇った状態が酸化反応で放出された電子に対応し、滑り降りたあとの状態が還元反応での電子に対応するという具合です。ところが、階段を登ったときに、滑り台が上に向かっていたら滑り降りることはできません。すなわち反応は進みません。

何が電池の起電力を決めているのか

● 化学反応と電位

上で述べたように、電池は二つの電極で起こる反応(酸化反応、還元反応)の間での電子のエネルギー差を起電力としています。原子、分子に個性があると同様、出入りする電子のエネルギーはそれぞれの反応において固有の値となります。したがって、起電力の大きさは、どのような反応の組み合わせを使用するかで決まります(図5)。例えば、ニカド蓄電池(ニッケル-カドミウム2次電池)では、

正極: オキシ水酸化ニッケル→水酸化ニッケル
[+ 0.52 V, NHE基準]

負極: カドミウム→水酸化カドミウム
[- 0.80 V, NHE基準]

となる反応を利用しています。

[] の中には、ある基準(NHE; Normal Hydrogen

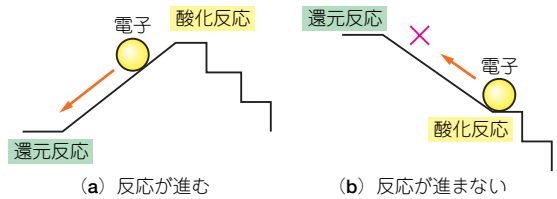


図4 酸化還元反応と滑り台のイメージ

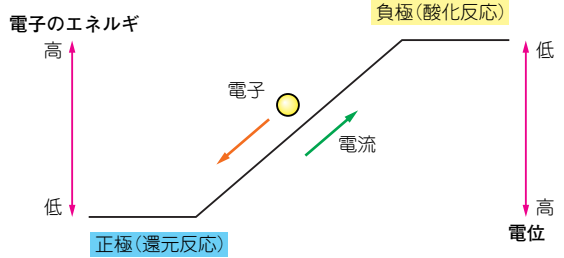


図6 電子のエネルギーと電位

Electrode, 標準水素電極)から測った電子のエネルギーに対応した電位で、それぞれの反応ごとに決まっています。ここでは、このNHEという基準については、エネルギーを表示するために便宜上定められたゼロ点と考えてください。

● 電子のエネルギーと電位

電子のもつ電荷の符号がマイナスなので、実は電子のエネルギーそのものは、このような電位の正負符号を逆にして考える必要があります(図6)。このことは、回路を流れる電流について考えるとすぐにわかります。

つまり、回路中では電子はエネルギーの低い正極に向かって負極から流れます。電子と逆向きに流れるという約束があるので、電流は正極から負極に流れると表現することになり、ご存知のとおりのことです。正負極でのエネルギー差から、理論的にはニカド蓄電池は、

$$0.52 - (-0.80) = 1.32 \text{ V}$$

の電圧を発生することができます。実際には、いくつかの理由から約1.2Vで動作します。リチウム・イオン2次電池の起電力についてはあとで述べます。

リチウム・イオン2次電池の昔と今

少々細かい話しをするまえに、リチウム・イオン2次電池の歴史的な位置づけを見てみましょう。リチウム・イオン2次電池を目にするようになったのはここ10年といったところなので、広く使われるようになった過程は読者もよくご存知なのではないでしょうか。そこで、ここではほかの電池についての歴史も同時に見てみましょう。