材料機能の電気化学 IV

—一次電池，二次電池，燃料電池の電気化学—

杉本 克久*

4.1 本章の目的

第1章では，電気化学反応の平衡電位と電池の起電力について学んだ．第2章では電気化学反応の速度を支配する因子について学んだ．そして，第3章ではアノード，カソード両反応が同一電極上で同時に生じる金属の腐食現象を例にとって複合電極反応の電位と反応速度について学んだ．本章ではアノード，カソード各反応が別々の電極上で行われる化学電池について，種類別に電池反応と電極材料に関して学ぶ．化学電池は一次電池，二次電池，燃料電池に分類され，いずれについても古くから様々な種類の電池が実用されている．ここでは，化学電池に共通的な構造と性能評価法について述べたあとと実用電池の中の代表的な一次電池，二次電池，燃料電池について動作原理と材料を解説する．そしてさらに，最近進歩の著しい高性能化学電池に用いられている新しい技術についても触れる．なお，本章の多くの部分は著者が執筆した本会刊金属化学入門シリーズ4 材料電子化学⁽¹⁾に基づいている．一層詳しい内容については，そちらを参照されることを希望する．

4.2 化学電池の構造

4.2.1 一次電池および二次電池の構造

放電のみできて充電が不可能な電池を一次電池(primary cell)，放電および充電が共に可能な電池を二次電池(secondary cell)という．しかし，電池の基本的構造は両者とも同じである．一次電池と二次電池の基本構造を図4.1に示す．一次電池では正極(positive electrode)あるいは負極(negative electrode)の電気化学反応に可逆性の悪い反応を利用しているのに対して，二次電池では正極，負極共に可逆性の良い電気化学反応を利用している．

電池の起電力を生ずる電気化学反応に関わる物質を活物質(active material)という．正極での反応に関わる物質が正極活物質，負極での反応に関わる物質が負極活物質である．活

図4.1 一次電池と二次電池の基本構造。

物質は電解液中に入れられることもある．正極室，負極室の電解質が混じり合わないよう、両室間にはイオン交換のみを行うセパレータ(separator, 隔壁)が設けられている．

4.2.2 燃料電池の構造

燃料電池(fuel cell)の基本構造も一次電池および二次電池の構造とまったく同じである．しかし，一次電池および二次電池では正極活物質および負極活物質を電池内部に貯蔵しているのに対して，燃料電池ではこれらを電池外部から常時供給している．また，多くの一次電池および二次電池では正極と負極を隔てるセパレータが電池内部にあるのに対して，燃料電池ではこれが電池内部にはなく単セル(single cell)同士を接続する導電性隔壁(バイポーラ板; bipolar plate, あるいはインタコネクト; interconnect)として電池外部に設けられている．

燃料電池の基本構造を図4.2に示した．電解質には，液体電解質と固体電解質が用いられる．負極活物質となる燃料は多くの場合水素ガス(H_2)であり，また，正極活物質となる酸化剤は多くの場合酸素ガス(O_2)である．燃料ガスの酸化反応が電池反応となる．負極および正極には，多孔質のガス拡散電極が用いられる．反応を促進するため，正負両電極の表面には触媒が付けられている．セパレータはガスの流路を形成すると同時に単電池同士を連結するための接続子(インタコネクト)になっている．なお，負極は燃料極(fuel electrode)，正極は空気極(air electrode; O_2 を空気から取ると

* 東北大学名誉教授

Electrochemistry of Material Functions, Chapter 4 Electrochemistry of Primary, Secondary and Fuel Cells; Katsuhisa Sugimoto (Professor Emeritus, Tohoku University, Sendai)

Keywords: primary cells, secondary cells, fuel cells, electromotive force, cell reactions, polarization curves, discharge curves, cell materials

2006年10月10日受理

図4・2 燃料電池の基本構造。

き)と呼ばれることもある。

燃料電池は放電しかできないことでは一次電池と同じであるが、負極活物質および正極活物質を外部から供給し続ける限り放電を継続できるので、一種の発電機と考えることができる。

4・3 化学電池の種類

4・3・1 一次電池の種類

代表的な実用一次電池とその特性を表4・1に示す^{(2)~(5)}。一次電池は放電のみ行い充電については考えないので、二次電池に比べて正極および負極活物質の種類、電池の形状、サイズなどの選択に制約が少ない。同一寸法の一次電池と二次電池を比較すると、一次電池の方がエネルギー密度は大きい。一次電池は使用されるまで長期間保存されることが多いので、自己放電が少ないことが要求される。

一次電池の中で最も多く使用されているのはマンガン乾電池である。この電池は放電時の電圧低下が早いなどの欠点はあるが、安価でかつ信頼性が高い。マンガン乾電池の電解質

をアルカリ水溶液に変えたのが、アルカリマンガン乾電池である。マンガン乾電池よりも容量が大きくかつ大きな出力が得られる。表4・1には記載されていないが、近年、アルカリマンガン乾電池の改良型としてオキシライド乾電池(Oxy Nickel Hydroxide から採られた名称)と呼ばれる新しい電池が市販されている。これはアルカリマンガン乾電池の正極活物質に二酸化マンガン(MnO_2)と共にオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)を使用したものである。この電池の出力および容量は、アルカリマンガン乾電池の1.5倍と言われている。負極に金属リチウムを用い、電解液に非水電解液を用いるリチウム電池は3V以上の高電圧が得られ、高エネルギー密度でかつ自己放電も少ないので、カメラなどの精密電子機器に用いられている。酸化銀電池は、出力電圧が極めて平坦なことが特徴である。一次電池には、残存容量が表示できることが望まれているが、これの実現はなかなか容易ではない。

4・3・2 二次電池の種類

代表的な実用二次電池を表4・2に示す^{(2)~(5)}。二次電池は放電および充電を繰り返す行わねばならないので、電極活物質の種類や電池の構造には制約があり、その作製は一次電池よりは難しい。しかし、現在では、容量約10000Ahの大型のものから約0.01Ahの小形のものまで、種々のタイプのものが色々の分野で使われている。従来、数Ah以上の大型のものには鉛蓄電池が、また、小形の小容量のものにはニッケル・カドミウム蓄電池が用いられてきた。しかし、最近では小形軽量で高エネルギー密度の二次電池が求められていることと、カドミウムの使用が環境保全上好ましくないことから、ニッケル・カドミウム蓄電池の需要が減り、代わってニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池などの新しい

表4・1 代表的な実用一次電池の種類とその特性。

名 称	構 成 負極 電解質 正極	公 称 電圧/V	エネルギー密度	
			Wh/kg [kJ/kg]	MWh/m ³ [GJ/m ³]
マンガン乾電池	Zn ZnCl ₂ NH ₄ Cl MnO ₂	1.5	50 [180]	200 [720]
アルカリマンガン乾電池	Zn KOH MnO ₂	1.5	100 [360]	320 [1152]
酸化銀電池	Zn KOH Ag ₂ O	1.55	100 [360]	450 [1620]
空気亜鉛電池	Zn KOH O ₂	1.4	100 [360]	1200 [4320]
二酸化マンガンリチウム電池	Li LiClO ₄ , PC MnO ₂	3	300 [1080]	400 [1440]
フッ化黒鉛リチウム電池	Li LiBF ₄ , BL (CF) _n	3	300 [1080]	400 [1440]
塩化チオニルリチウム電池	Li LiClO ₄ , SOCl ₂ SOCl ₂	3.6	420 [1512]	1000 [3600]

* PC：プロピレンカーボネート，BL：γ-ブチロラクトン

表4・2 代表的な実用二次電池の種類とその特性。

名 称	構 成 負極 電解質 正極	公 称 電圧/V	エネルギー密度	
			Wh/kg [kJ/kg]	MWh/m ³ [GJ/m ³]
鉛蓄電池	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2.0	35 (170)[126(612)]	84 [302.4]
ニッケル・カドミウム電池	Cd KOH NiOOH	1.2	50 (240)[180(864)]	137 [493.2]
ニッケル・水素電池	MH KOH NiOOH	1.2	55 (280)[198(553)]	200 [720]
リチウム二次電池	Li-Al LiBF ₄ , PC V ₂ O ₅	3.0	55 [(158)]	130 [468]
リチウムイオン二次電池	Li _x C ₆ LiClO ₄ , PC LiCoO ₂	3.0	120 (415)[432(1494)]	300 [1080]
ニッケル・亜鉛電池	Zn KOH NiOOH	1.3	70 (340)[432(1494)]	170 [612]
亜鉛・塩素電池	Zn ZnCl ₂ Cl ₂	1.9	465 [1674]	
レドックスフロー電池	Cr ²⁺ HCl Fe ³⁺	0.9	103 [370]	
ナトリウム・硫黄電池	Na β-Al ₂ O ₃ S	1.8	100 (780)[360(2808)]	

* 括弧内は理論エネルギー密度

** MH：金属水素化物，PC：プロピレンカーボネート

表4・3 代表的な燃料電池とその種類とその特徴.

種 類	燃 料	電解質(電荷担体)	酸化剤	作動温度	発電効率
アルカリ型(AFC)	H ₂	KOH 水溶液(OH ⁻)	O ₂	室温~513 K	45~50%
リン酸型(PAFC)	H ₂	H ₃ PO ₄ 水溶液(H ⁺)	空 気	373~483 K	40~45%
熔融炭酸塩型(MCFC)	H ₂ , CO	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ 熔融塩(CO ₃ ²⁻)	空気+CO ₂	873~973 K	50~65%
固体酸化物型(SOFC)	H ₂ , CO	ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃ セラミックス(O ²⁻)	空 気	1173~1273 K	55~70%
固体高分子型(PEFC)	H ₂ , CH ₃ OH	陽イオン交換膜(H ⁺)	空 気	室温~373 K	30~40%

タイプの高エネルギー密度二次電池に対する需要が増えている。また、大気汚染の防止の観点から、石油燃料に代わって電気エネルギーで駆動する自動車の開発が急がれていることも、大型高エネルギー密度二次電池の開発を促進している。

4・3・3 燃料電池の種類

代表的な燃料電池の種類を表4・3に示した。燃料電池では電解質は一つの電池に一つの種類しか用いられていないので、燃料電池の分類は電解質の種類に基づいて行われている。また、作動温度に基づく燃料電池の分類も行われている。この場合、作動温度が室温から 373 K 程度のものを常温、573 K 前後のものを中温、773 K 以上のものを高温と称している。例えば、電解質が固体酸化物で作動温度が 773 K 以上であれば、高温固体酸化物型燃料電池と呼ぶ。

燃料電池はアルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型の五つに分類される。アルカリ型は初期のものであり、アポロ宇宙船用として使用された。リン酸型は小規模分散発電用に実用されている。熔融炭酸塩型は中規模発電プラント用として、また、固体酸化物型は小規模発電モジュール用および中規模発電プラント用としての開発が進められている。固体高分子型は燃料電池自動車用として積極的な開発が行われている。固体高分子型の一つである直接メタノール型は携帯電子機器用として開発されている。

4・4 電池の起電力

電池の起電力については、第1章1・12において既に述べた。ここでは、電池についての理解を助けるため、最小限の復習をしておくことにする。

今、電池の正極での電気化学反応を式(4・1)、この反応の平衡電位を式(4・2)で表す⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

$$E_1 = E_1^0 - (0.0591m_1/n_1)\text{pH} + (0.0591/n_1) \log(a_{\text{Ox}_1}^{x_1}/a_{\text{Red}_1}^{y_1}) \quad (4\cdot2)$$

ただし、 E_1^0 は式(4・1)の標準電極電位、温度は 298 K、その他の記号の意味は第1章1・15と同じとする。同様に、電池の負極での電気化学反応を式(4・3)、この反応の平衡電位を式(4・4)で表す。

$$E_2 = E_2^0 - (0.0591m_2/n_2)\text{pH} + (0.0591/n_2) \log(a_{\text{Ox}_2}^{x_2}/a_{\text{Red}_2}^{y_2}) \quad (4\cdot4)$$

E_2^0 は式(4・3)の標準電極電位である。式(4・1)は正極であるのでこの平衡電位 E_1 は負極である式(4・3)の平衡電位 E_2 よりも高いとする。式(4・1)と式(4・3)からなる電池の構成

は、第1章1・14で述べたように、次のように書くことができる。

この電池の起電力 E_{emf} は次式で表される。

$$E_{\text{emf}} = E_1 - E_2 \doteq E_1^0 - E_2^0 \quad (4\cdot5)$$

4・5 電池のエネルギー変換効率

式(4・1)と式(4・3)からなる電池について考える。これらの反応の Gibbs 自由エネルギー変化をそれぞれ ΔG_1 および ΔG_2 とすると、これらのエネルギー変化がすべて電気エネルギーに変換されたときには、次のように表すことができる。

$$-\Delta G_1 = n_1 F E_1 \quad (4\cdot6)$$

$$-\Delta G_2 = n_2 F E_2 \quad (4\cdot7)$$

E_1, E_2 は、各反応に伴う電圧変化である。式(4・1)と式(4・3)が組み合わされて電池が構成されたときには、[式(4・1) $\times n_2$ - 式(4・3) $\times n_1$]が電池反応式となる。

電池反応に伴う Gibbs 自由エネルギー変化は次式で与えられる。

$$-\Delta G = n_1 n_2 F (E_1 - E_2) \quad (4\cdot9)$$

前述のように $E_1 - E_2$ は電池の起電力である。

等圧下での化学反応に伴う化学エネルギー変化は、一部は熱エネルギー Q として取り出すことができ、また、一部は熱エネルギーの発生に伴って乱雑さが増加することにより散逸する。前者はエンタルピー変化 ΔH によって、また、後者はエントロピー変化 ΔS と温度 T との積 $T\Delta S$ によって表すことができる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4\cdot10)$$

式(4・9)は、電池においては化学反応に伴う有効エネルギーのすべてが電気エネルギーに変換されることを表している。物質の燃焼によって熱エネルギーとして熱機関が取り出すことのできるエネルギーは ΔH であるので、熱機関の効率と比較するために、熱エネルギーベースで電池のエネルギー変換効率を示すことが行われている。

$$\varepsilon_{\text{the}} = (-\Delta G / -\Delta H) \times 100 \quad (\%) \quad (4\cdot11)$$

ε_{the} を電池の理論エネルギー変換効率(theoretical energy conversion efficiency)という⁽⁹⁾。

4・6 電池反応の動力学

4・6・1 電池反応の分極曲線

放電および充電に伴う電池の正極および負極の分極状態を図4・3に模式的に示した。正極および負極の分極曲線は第2

図4-3 放電および充電に伴う正極および負極の分極曲線の変化。

図4-4 過放電、過充電に伴う正極および負極の分極曲線の変化。

章2・8で述べた Butler-Volmer の式

$$i = i_0 \{ \exp(\alpha z F \eta / RT) - \exp[-(1-\alpha)z F \eta / RT] \} \quad (4 \cdot 12)$$

に従うものとする(記号の意味は第2章2・8参照)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。回路状態にある電池では、正極および負極の電位はそれぞれの平衡電位、 $E_{eq,p}$ および $E_{eq,n}$ に近い電位にある。 $E_{eq,p}$ と $E_{eq,n}$ の差が開回路電圧(open circuit voltage) V_{op} である。回路に外部負荷が接続され、回路が閉じられた状態になると、電池反応が自発的に進む方向に放電電流 i_{dis} が流れ、正極および負極はそれぞれカソードおよびアノード分極する。分極の大きさ(過電圧に対応)は、それぞれの電極の性質および状態に依存する。放電電流 i_{dis} におけるそれぞれの電極の分極電位 E_p および E_n の差が動作電圧(working voltage) V_{wk} となる。したがって、分極が小さい方が、大きな放電電流においても大きな動作電圧が得られることになる。

充電は、充電電流 i_{ch} で行われる。図4・3に見るように、充電中の電圧は開回路電圧よりも大きくなる。

正極および負極のアノードおよびカソード分極曲線の可逆性が良い(二次電池に相当)ときには、放電電流 i_{dis} と同じ大きさの充電電流を放電時間 t_{dis} と同じ時間流せば、すなわち、放電電量 Q_{dis} とおなじ充電電量 Q_{ch} を流せば、正極および負極は元の状態に回復することになる。しかし、可逆性が悪い(一次電池に相当)ときには、放電電流と同じ充電電流を放電時間と同じ時間流しても、元の状態には戻らない。

4・6・2 過充電、過放電と分極曲線

電池を過放電あるいは過充電したときに正極および負極で起こりうる反応の分極曲線を図4・4に模式的に示した。電池の放電電流 i_{dis} が過度に大きすぎると、負極が金属電極の場合には表面酸化皮膜の形成による不働態化(passivation)現象が生じ、放電電流が著しく小さくなる。また、充電電流 i_{ch} が過度に大きいときには、正極では溶媒の酸化、負極では溶媒の還元による溶媒の分解が生ずる。溶媒が水溶液のときには、正極では O_2 発生、負極では H_2 発生が起こり、密封型電池の場合には内圧上昇による電池の破壊につながる。このように、過充電(overcharging)、過放電(overdischarge)は

図4-5 放電に伴い濃度分極が生ずる場合の正極および負極の分極曲線の変化。

電池の性能を著しく低下させる原因となる。

4・6・3 放電に伴う分極曲線の変化

放電の経過に伴い濃度分極が生ずる場合の正極および負極の分極状態の変化を図4・5に模式的に示した。完全充電された状態の電池に外部負荷をつなぎ、一定の放電電流 i_{dis} で放電を行うと、正極および負極とも最初は活性化分極だけを示すカソードおよびアノード分極曲線に従って電流が流れ、初期放電電圧 V_{st} を示す。しばらく放電を続けると正極および負極の表面付近には反応生成物が溜まり、電極反応は濃度分極 η_{cp} および η_{cn} を示すようになる。この段階での電流は、濃度分極のある分極曲線に従って流れる。濃度分極が大きくなり、電池反応の自発的な進行が困難になると、末期放電電圧 V_{fn} を示す。このように、電池の動作電圧は V_{st} から V_{fn} まで、放電に伴って低下する。

図4-6 電池の放電曲線.

定電流充電をする場合にはこの逆過程が起こり、充電中の電圧は V_{fn} から V_{st} まで回復する。

4-6-4 電池の放電曲線

完全充電された電池に外部負荷を繋ぎ一定電流で放電を行うと、多くの場合、図4-6のような放電曲線が得られる。

a-b間の初期降下部分は、活性化分極と電池の内部抵抗による電圧降下である。その後、濃度分極の増大に伴い端子電圧はbからdまで低下する。dまで放電すると正極および負極活物質に不可逆的な変化が生ずる恐れがある。そのため、二次電池では、初期放電電圧の値の10%位の値まで電圧が低下したcのところで放電を打ち切る。cの位置を放電終止電圧(cut-off voltage)という。cに達するまでの放電時間 t_{co} と放電電流 i_{dis} の積($t_{co} \times i_{dis}$)が電池の容量である。b-c間が長くかつ安定している電池ほど性能が良い。

充電の場合には、c→b→aと逆の過程をたどるのが普通である。しかし、充放電サイクルを繰り返すと、充電しても V_{st} の値まで端子電圧が回復しなくなる。これは、充放電に伴って徐々に正極および負極活物質に不可逆的な変化を生じたためである。

4-7 電池性能の指標

電池の性能を相互に比較するためには、客観的な性能の表示が必要である。ここでは、電池の性能の表示に使われている幾つかの術語の内容について説明すると共に電池の性能を高めるにはどのようにすれば良いかその考え方について解説する⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

理論容量(theoretical capacity)：電池活物質が全て消費されるとして、Faradayの法則から計算される電気量 Q (C, A・s)のこと。

$$C_{the} = mnF/M = m/(M/nF) \quad (4-13)$$

ここで、 C_{the} は理論容量、 m は電池活物質の質量(g)、 F はFaraday定数(96485C/mol)、 M は電池活物質のモル質量(g/mol)、 n は反応に関与する電子数。電池の理論容量を大きくするためには、電気化学当量(M/nF)を小さくする必要がある。すなわち、モル質量が小さく反応に関与する電子数の多い活物質を選ぶ必要がある。

容量(capacity)：電池を放電させたとき、端子電圧が放電終止電圧に達するまでに取り出された電気量(AhまたはmAh)のこと。すなわち

$$C_{cell} = t_{co} \times i_{dis} \quad (4-14)$$

ここで、 C_{cell} は電池の容量。電池活物質を全部放電させる訳でないの、理論容量よりは小さくなる。温度、放電電流お

よび終止電圧を規定して、完全充電した電池から取り出せる基準的な電気量を定格容量(rated capacity)という。定格容量に対する放電電気量の比率(%)を放電深さ(depth of discharge; DOD)という。

理論エネルギー密度(theoretical energy density)：電池活物質がすべて消費されるとして電池から取り出されるエネルギーで、

$$G_{the} = E_{cell} \times C_{the} \quad (4-15)$$

として求められる。ここで、 G_{the} は理論エネルギー密度、 E_{cell} は電池の起電力。単位質量当たりで表示した値(kJ/kg)と単位体積当たりで表示した値(kJ/m³)がある。これらの値が大きい活物質を選べば、小型軽量で大エネルギー密度の電池が得られる。

エネルギー密度(energy density)：実際に電池を使用したとき、電池の単位質量当たりあるいは単位体積当たり取り出すことのできるエネルギーで、

$$G_{cell} = V_{dis} \times i_{dis} \times t_{co} \quad (4-16)$$

$$= V_{dis} \times C_{cell} \quad (4-17)$$

で求めることができる。質量エネルギー密度(specific energy: Wh/kg)と体積エネルギー密度(energy density: kJ/m³)がある。

出力密度(power density)：電池の単位質量あるいは単位体積当たり取り出すことのできる出力で、

$$P_{pd} = V_{dis} \times i_{max} \quad (4-18)$$

で求められる。ここで、 P_{pd} は出力密度、 i_{max} は許容最大電流。質量出力密度(specific power: W/kg)または体積出力密度(power density: W/m³)で表される。

自己放電(self discharge)：電池の貯蔵中に電池活物質が電解液と反応して消費され、電池の容量が低下すること。自己放電を少なくするためには、活物質と電解液が自発的に反応しないようにする必要がある。

サイクル寿命(cycle life)：電池の充放電を繰り返したとき、定格容量の何%かの数値まで容量が低下する間に何回繰り返し充放電ができるかを表す数。充放電の条件および試験温度によって変わる。サイクル寿命を長くするためには、放電後充電によって活物質が完全に元の状態に戻るようにする必要がある。

nC放電：定格容量 C を持った電池を(1/n)時間で使い尽くす電流値で放電すること。

4-8 実用電池に求められる条件

Gibbs自由エネルギーの減少を伴う化学反応はすべて電池反応として利用できるの、電池の種類は無限に近く存在することになるが、実用に供されている電池の種類は比較的限られている。それは、実用電池には次のような条件が求められているからである。

(1)エネルギー密度が高いこと、(2)出力密度が高いこと、(3)容量が大きいこと、(4)サイクル寿命が長いこと、(5)自己放電率が小さいこと、(6)急速充電が可能なこと、(7)充電効率が大きいこと、(8)動作温度範囲が広いこと、(9)残存容量表示が可能なこと、(10)メンテナンスフリーであること、(11)有害物質を含まないこと、(12)リサイクルが可能であること、(13)化学反応が暴走しないこと。

(1)から(8)までの項目は、電池の基本性能として求められる事柄である。(9)、(10)は保守管理上求められる事柄である。(11)から(13)は環境汚染を防止し、安全に使用するために求められる事柄である。

4.9 代表的実用電池の電池反応

表4.1~4.3に示したように、多種多様な一次電池、二次電池、燃料電池が実用に供されている。ここでは実用電池についての基本的知識を得るために、世の中で広く用いられている代表的な電池について、電池反応を解説する⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾。これらに関しては既に多くの参考書があるので、ごく簡単な記述に止める。最近積極的に開発が行われている高性能電池については、次節において詳述することにする。

4.9.1 アルカリマンガン乾電池

概要：現在最も使用量の多い一次電池はマンガン乾電池であるが、マンガン乾電池の電解液(ZnCl_2)を高濃度 KOH に替えたアルカリマンガン乾電池(alkaline manganese dioxide-zinc dry cell)⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾は、容量およびエネルギー密度がマンガン乾電池よりも大きいことから、マンガン乾電池にとって代わりつつある。そのためここではアルカリマンガン乾電池の電池反応について述べる。

構造：アルカリマンガン乾電池の正極には電解二酸化マンガ($\gamma\text{-MnO}_2$)と黒鉛の合剤、負極には亜鉛(Zn)粉末と電解液とゲル化剤を混ぜてゲル状にしたもの、電解液には40% KOH に酸化亜鉛(ZnO)を飽和するまで溶解させたものを使用されている。Zn を粉末にしているのは、電解液に触れる面積を増すためである。また、電解液に ZnO を飽和させているのは、Zn の腐食による H_2 の発生を防止するためである。セパレータにはポリエチレン多孔膜などが用いられる。

電池反応：アルカリマンガン乾電池の電池反応は、以下のよう表わされる。

全反応式(4.22)から分かるように、放電の進行と共に電解液中の H_2O が消費される。また、放電が進むと ZnO の析出が起こる。電解液に導電率の大きい高濃度 KOH を用いているため電池の内部抵抗が小さく、大電流の放電に有利であり、負荷の大きい条件で使用することができる。

4.9.2 鉛蓄電池

概要：鉛蓄電池(lead-acid battery, lead storage battery)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾は、自動車用バッテリーを中心に今日最も広く使われている代表的な二次電池である。その理由は、技術の成熟により信頼性が高いこと、経済性が良いこと、リサイクル性が良いこと、密閉化がなされメンテナンス性が良いこと、水溶液系電池にしては起電力が大きい(2 V)こと、などによる。

構造：正極活物質は二酸化鉛(PbO_2)、負極活物質は金属鉛(Pb)、電解液は希硫酸(H_2SO_4)である。自動車用の鉛蓄電池の電極は、ペースト式という方式で作られている。この方式の正極は、鉛粉末(一酸化鉛と金属鉛の混合物)と異方性黒鉛粉(導電剤)と H_2SO_4 の練膏物を Pb-1.5~3.0% Sb-0.1~0.5% As 合金の格子状極板に充填し、この極板を H_2SO_4 中で化成(電解酸化)して鉛粉末を PbO_2 に変えたものである。負極は鉛粉末と防縮剤(硫酸バリウムやリグニン系化合物；粒子の凝集を防止)と H_2SO_4 の練膏物を Pb-0.5~1.0% Ca-0.3~1.5% Sn 合金の格子状極板に充填し、これを H_2SO_4 中で化成(電解還元)して鉛粉末を Pb に変えたものである。電解液には、自動車用の場合、比重1.280(293 K)の H_2SO_4 が使われている。セパレータには、親水性ポリエチレン繊維と多孔質シリカ粉末から成る抄紙セパレータ(ガラス繊維マットと併用)などが用いられている。シリカ粉末やガラス繊維マットは、電解液の保持体として働く。

電池反応：鉛蓄電池の電池反応は、以下のよう表される。

式(4.25)に見ると、放電によって H_2SO_4 が消費され、 H_2O ができる。すなわち、 H_2SO_4 溶液の濃度が減少し比重が低下する。充電すると H_2SO_4 が生成し、 H_2SO_4 溶液の濃度が増し比重が大きくなる。このように、 H_2SO_4 は電池反応に関与しており、電解質としての働きばかりではなく、活物質としての働きもある。

4.9.3 リン酸型燃料電池

概要：各種燃料電池の中でリン酸型燃料電池(phosphoric acid fuel cell; PAFC)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は電気事業用および自家用電源として一番実用化が進んでいる。電池の出力性能は 2.5 kA/m², 0.65~0.7 V/単セル, 出力密度 1.7 kW/m² である。単セルを積層したスタック(stack)の形で用いられる。この電池の利点は、電熱併給(コジェネレーション；cogeneration)によって電池システムの総合エネルギー効率(元の燃料の燃焼エネルギーに対する変換電力と利用熱エネルギーの総和の割合)を高く(>70%)することができることである。

構造：負極には白金触媒を付けた多孔質カーボン紙が、そして、正極には白金合金(Pt-Cr, Pt-V など)触媒を付けた多孔質カーボン紙が用いられる。セパレータには、炭素を樹脂で固めたガス流路付きカーボン樹脂板が用いられている。電解質としては、多孔質の炭化珪素(SiC)板に含浸させた濃度約100%のリン酸(H_3PO_4) (105%ポリリン酸)が用いられる。燃料ガスは H_2 であるが、水素ガス源として都市ガス(天然ガス)などを改質した H_2 を主成分とする改質ガスが用いられている。酸化剤の酸素ガス源には、空気が用いられる。

電池反応：この電池の電池反応は以下のよう表される。

正極および負極での反応には、三つの異なる相に存在する物質が同時に関与している。例えば、負極では次のようになっている。

このような電気化学反応は三相界面(three phase zone)で行われるので、反応速度を増すためには三相界面をできるだけ増やす必要がある。三相界面は触媒と燃料ガスと電解質水溶液によって形成される。したがって、反応速度を増すには触媒の担持量も増やす必要がある。電池は、正負両電極上での反応の過電圧を下げるためと白金触媒の一酸化炭素(CO)による被毒を避けるために、473 K で運転されている。

4.10 最近の高性能電池の電池反応

最近では、大容量でかつエネルギー密度の高い高性能一次電池、二次電池が携帯電子機器用電源として利用されている。また、小型軽量で発電効率の高い燃料電池が電気自動車用電源として積極的に開発されつつある。ここでは、最新の電池技術の一端を理解するために、代表的な高性能一次電池、二次電池、燃料電池について、それらの原理と材料を解説する。

4.10.1 二酸化マンガリチウム乾電池

概要：二酸化マンガリチウム乾電池(manganese dioxide-lithium cell)⁽²⁰⁾は、端子電圧が高く(3 V)、エネルギー密度が大きく、放電曲線が平坦で、自己放電が少なく、温度特性が良い(223~353 K)優れた一次電池である。そのため、カメラ、腕時計、電卓などの小型精密機器の電源として広い用途がある。ただし、端子電圧が高いため、電池の両極間の表面が水分を帯びると、水を分解して自己放電しやすいので注意する必要がある。

構造：この電池は、正極活物質に無水二酸化マンガリチウム(γ および β - MnO_2)、負極活物質に金属リチウム(Li)、電解液にプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒に過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したものをを用いている。セパレータには、高分子不織布と高分子微多孔膜から成る二層膜などが用いられる。電解液はセパレータ中に保持されることが多い。電池の単セルの構成を図4.7に示す。

電池反応：正極に用いる γ および β - MnO_2 は層間化合物であり、これらの結晶構造のチャンネル状の空隙にはLiのような小さな原子が入り出ることができる[入ることをインターカレーション(intercalation)、出ることをデインターカレーション(deintercalation)という]。電解液中の Li^+ イオンが MnO_2 とインターカレーション反応を起こすと、 MnO_2 結晶格子中の Mn^{4+} イオンの一部は Mn^{3+} に還元される。この電池では、インターカレーション反応を電池反応に利用している。

ただし、 Mn(IV)O_2 は Mn^{4+} から成る MnO_2 、 $\text{Mn(III)O}_2(\text{Li}^+)$ は Li^+ が入り一部の Mn^{4+} が Mn^{3+} と成った MnO_2 を

図4.7 二酸化マンガリチウム乾電池の単セルの構成。

指している。

4.10.2 リチウムイオン二次電池

概要：リチウムイオン二次電池(lithium ion battery)⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾は、エネルギー密度が非常に大きい、単セル当たりの電圧が高い(3.6 V)、出力密度が大きい、サイクル寿命が良い、使用温度範囲が広い、急速充電が可能、充放電効率が高い、自己放電率が低い、残存容量表示が容易、メモリー効果が無い、などの優れた長所を持つために、携帯電子機器用の小型電源として広く用いられている。また、電気自動車のコンパクトな電源としても開発が進められている。ただし、短所として、可燃性の有機溶媒を含むため安全への対策が必要、正極活物質のコストが高い、過充放電に弱いので充放電制御回路が必要、などがあり、これらには十分配慮しなければならない。

構造：負極活物質にリチウム・炭素層間化合物(lithium-carbon intercalation compound) Li_xC_6 が、そして、正極活物質に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム複酸化物が用いられている。これらの複酸化物も層状構造かあるいはチャンネル構造をしており、放電および充電に伴って層間あるいはチャンネル内に Li^+ イオンがインターカレーションおよびデインターカレーションされる。電解液には、プロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒などに六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させた有機非水溶液が用いられている。セパレータには、ポリエチレンやポリプロピレン製の微細多孔膜が用いられている。これらの膜にはシャットダウン機能があり、短絡などによって電池温度が異常上昇(393 K位まで)すると膜が熱収縮して孔を閉じ、イオンの通路が遮断される。これによって過大電流による電池の発火や破裂などの事故を防止することができる。この電池の単セル構成を図4.8に示した。

その他、さらなる安全対策として、電池にはPTC素子(温度が上昇すると電流を遮断)、保護回路(過充放電のとき外部回路を切断)、電流遮断機構(内圧上昇のとき放電回路を遮断)、安全弁(内圧上昇のときガスを放出)などが付けられている。

電池反応：この電池の電池反応を式(4・33)～(4・35)に示す。

放電時には、負極では Li_xC_6 の層間にインターカレーションされていた Li^+ イオンがデインターカレーションし、電解液中に入る。 Li^+ イオンがデインターカレーションしたため Li_xC_6 中で過剰になった電子は導線および負荷を通して正極に移行する。正極では、電解液中の Li^+ イオンが LiCoO_2 の層間に母構造を変えることなくインターカレーションされる。インターカレーションした Li^+ イオンはそのまま Li^+ イオンとして存在するため、正極では正電荷が過剰となる。この過剰正電荷を補償するため、負極で過剰となった電子が正極中に供給される。上記の一連の反応の Gibbs 自由エネルギー変化は大きな負の値であるので、放電反応は自発的に進行する。充電においては、負極に電子が注入される方向に電流を流すと、上記とは逆向きの反応が進行する。すなわち、正極においては LiCoO_2 から Li^+ イオンがデインターカレーションし、負極では Li_xC_6 に Li^+ イオンがインターカレーションされる。

全反応式(4・35)に見ると、電池反応に電解質や溶媒はまったく関与していない。充電・放電に伴って、 Li^+ イオンが正極活物質と負極活物質の層間を行き来するだけである。このような充放電機構を有する電池をロッキング・チェア型電池あるいはスウィング型電池と呼んでいる。

4・10・3 固体高分子型燃料電池

概要：固体高分子型燃料電池(polymer electrolyte fuel cell; PEFC)^{(26)~(28)}は電解質として厚さ<50 μm の固体高分子薄膜を使用している。そのため、電池全体を小型軽量にすることができる。電池の出力性能は10~30 kA/m^2 、0.6~0.7 V/単セル、出力密度6~21 kW/m^2 である。このように、運転電流密度や出力密度が大きく、小型軽量で、起動・停止時間が短い、などの特長がある。このような特長は移動体用電源に適していることから、かつてはジェミニ宇宙船に搭載された実績があり、また最近では電気自動車用の車載電

図4・8 リチウムイオン二次電池の単セルの構成。

源として活発な開発が行われている。

構造：この型の電池では、電解質にプロトン(H^+)伝導体である固体高分子膜が使用される。そのため、プロトン交換膜型燃料電池(proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)とも呼ばれる。よく使用されるのはペルフルオロスルホン酸(perfluorosulfonic acid)膜で、デュポン社のナフィオン(Nafion, 商品名)が有名である。燃料ガスには都市ガスの改質ガス中の H_2 が、酸化剤には空気中の O_2 が用いられる。負極は、固体高分子膜の片面に白金合金($\text{Pt}_{35}\text{Ru}_{65}$)触媒を担持したカーボンブラックを粘着剤のフッ素樹脂(PTFE, テフロン)粉末と共に塗り付け、この上にカーボン繊維を押し付けて形成する。正極は、固体高分子膜の反対側の面に白金触媒を同様に塗り、カーボン繊維を押し付けて形成する。セパレータは、ガス流路を有するカーボン樹脂板である。この電池の作動温度は、273~343 Kである。電池の単セルの構成を図4・9に示した。単セル内の負極・触媒層|電解質|触媒層・正極の部分を膜電極接合体(membrane electrode assembly; MEA)と呼んでいる。MEAの厚さは約100 μm である。電池は単セルを積層したスタックの形で用いられる。

ペルフルオロスルホン酸膜は図4・10に示すような分子構造を有している⁽²⁹⁾。式中の添字は、ナフィオン117では、 $m \geq 1$, $n = 2$, $x = 5 \sim 13.5$, $y = 1000$ である。分子構造は、疎水性の主鎖(ペルフルオロアルキレン基)と親水性の側鎖(末端にスルホン酸基 HSO_3^- を付けたペルフルオロビニルエーテル基)からなり、主鎖は分子の骨格を構成し、側鎖は分子内に直径約4 nmの球状クラスターを多数形成している⁽³⁰⁾。クラスターは1 nm位の間隔で狭いチャンネルで連結されている。クラスターは側鎖末端のスルホン酸基 HSO_3^- 、これと対になるカチオン、およびそれらを水和する水分子からなっている。 HSO_3^- と対カチオンはクラスター内に電気二重層を形成する。プロトン(正確には hydronium ion; H_3O^+)はこのよう

図4・9 固体高分子型燃料電池の単セルの構成。

図4・10 ペルフルオロスルホン酸膜の分子構造.

な状態のクラスタ内を水溶液中とほとんど同じ機構[プロトンジャンプ機構(proton-jump mechanism): H_3O^+ の一つの水素結合が隣接 H_2O 分子に移行して新たな H_3O^+ となることを繰り返す H_3O^+ の移動]で伝導する. マイナスイオンは高分子骨格に固定されて動かず, プロトンのみが移動する. H_2O がプロトン伝導機構に関与しているため, 膜の水分管理は重要である.

ナフィオン膜は柔軟であるので, 膜の寸法安定性を増すために, 膜の材料を PTFE 多孔体シートに染み込ませ, 膜中に PTFE 細繊維を分散させる, などの方法で補強され, 厚さ 20~40 μm の薄膜として使用されている.

電池反応: 電池反応は以下のように表すことができる.

この電池の作動温度は低いので, 式(4.36)および式(4.37)の反応を促進するためには白金系触媒を使用しなければならない. 負極では, 改質ガスに混じる CO による Pt の被毒(CO が優先吸着して H_2 の吸着を妨げることを)を低減するために, $\text{Pt}_{35}\text{Ru}_{65}$ 合金触媒が用いられている. この触媒を用いても燃料ガス中の CO 濃度は 10 ppm 以下にする必要がある. 式(4.37)で生成する H_2O は膜の加湿に使われる.

4.11 電極特性の解析・評価

化学電池の正極, 負極には様々な活物質が用いられ, また電極構造も複雑である. どのような活物質をどのような電極構造で用いたらよいかは, 正極, 負極別々に個々の電極特性を評価しておく必要がある. ここでは電極の反応特性の解析と評価に良く用いられる技法について解説する.

4.11.1 クロノポテンシオメトリー

電流を規制して電極の電位の時間変化を調べる方法がクロノポテンシオメトリー(chronopotentiometry)で, 得られる電位-時間曲線をクロノポテンシオグラム(chronopotentiogram)という⁽³¹⁾. これを電池の正極に適用した場合, 定電流カソード還元クロノポテンシオグラムは放電時の, そして定電流アノード酸化のそれは充電時の, 正極の特性を示す. 図4・11に異なる正極活物質について測定した定電流カソード還元クロノポテンシオグラムを模式的に示す. 最初に活物質の還元電位が, 次に溶媒の還元電位が現れる. 活物質の還元時間 t_{red} とカソード電流 i_{red} の積が正極の容量になる. 大きい容量が得られるものが正極活物質として望ましい. 負極についても同様にして評価を行うことができる.

図4・11 正極の定電流カソード還元クロノポテンシオグラム.

図4・12 正極のサイクリックボルタモグラム.

i_{pc} : カソード電流ピークの電流, i_{pa} : アノード電流ピークの電流, E_{pc} : カソード電流ピークの電位, E_{pa} : アノード電流ピークの電位.

4.11.2 サイクリックボルタメトリー

二次電池には反応の可逆性が良い正極, 負極が求められる. 反応の可逆性の良否は, 充放電条件に対応するある電位幅でアノードおよびカソード分極曲線を繰り返し測定すれば, 知ることができる. このような繰り返し分極測定法をサイクリックボルタメトリー(cyclic voltammetry), 得られる一連の分極曲線をサイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)という⁽³²⁾. 図4・12に正極のサイクリックボルタモグラムを模式的に示した. 可逆性の良い電極では, $|i_{\text{pa}}|/|i_{\text{pc}}| = 1$ であり, また $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 60/n$ (mV) となる⁽³²⁾. ただし, n は反応に関与する電子数である. 可逆性の悪い電極では, $|i_{\text{pa}}|/|i_{\text{pc}}| < 1$, $\Delta E_p > 60/n$ となる. 何回サイクルを繰り返しても同じサイクリックボルタモグラムを示すものが好ましい.

4.11.3 電気化学インピーダンス法

電池の電極反応としては, 正極, 負極共電子の授受のみが律速段階となる活性化支配の反応が望ましい. しかし, 4.9 および 4.10 節で見たように, 電池には多孔質電極や多孔質