

高容量電池電極の開発と応用（電池基礎編）

-ナノカーボンを利用した高性能エネルギー貯蔵-

名古屋工業大学 川崎晋司

[I] 電池の基礎

現在、人類が直面しているエネルギー問題の解決に向けて長い間さまざまなことが議論されてきた。近年はとくに CO₂ 排出量の削減という観点から自然エネルギーの利用が叫ばれてきた。この自然エネルギーの利用は脱化石燃料という観点からも重要で中長期的には必ず取り組まなければならない課題である。しかしながら、自然エネルギーによる発電では常時一定の出力を得ることは困難であり、これを補完するためのエネルギー貯蔵技術についても同時に考えていかなければならない。この目的のための蓄電デバイスには、現時点で最もエネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池でも必ずしも十分ではなく、次世代蓄電デバイスの開発が急務である。しかし、こうした開発には時間を要するので、短期的には別の取り組みも行わなければならない。不幸なことであるが、今回の震災の経験を通してエネルギー問題の解決に関して短期的には省エネルギーが最も効果的であることを私たちは知らされた。本講義ではエネルギー問題の解決に向けて新しい蓄電デバイスの開発および省エネ技術として新しい LED 照明の開発をとりあげる。

今回の講義ではナノカーボンのフレームワーク構造が生み出すナノ空間をイオン貯蔵に利用することで次世代リチウムイオン二次電池負極や電気二重層キャパシタ電極、さらに電気自動車用電池として期待される空気電池電極などへ応用する研究について基礎から解説する。また、省エネ技術として期待が高い LED 照明に関して、ナノカーボンを用いた新しい蛍光体の開発について紹介する。この蛍光体は希土類などの金属元素をいっさい含まない、きわめて特徴的な材料である。

さて、基礎編においてはまず『そもそも電池とはいったい何なのか？』から始めて、電池を理解するうえでの基礎的な用語・知識や評価手法について解説する。教科書では解説されない実践的な事柄を初学者に理解できるように実例を多用して記すことにする。

1. 電池の種類

(1) 電池の歴史

人類がいつごろから電気を意識し利用するようになったかということは残念ながら明確にはわからない。ただし、少なくとも紀元前に静電気の存在は認識されている。また、電池についてはバクダット電池が世界最古の電池ではないかと考えられています。バクダット東方ホヤットラッパで1932年にドイツの考古学者ウイルヘルム・ケーニッヒが下の図のような壺を発見しました。銅の筒に鉄の棒を差し込むような形をしています。銅の筒に何か電解液として動作する液体を入れると電池として働きます。これがはたして何に利用されたかは、もちろん推測するほかないのですが、装飾品に金や銀のめっきを施すのに使用したのではないかと考えられています。バクダッド電池と同じように銅と鉄の組み合わせを私の実験室で再現し、電解液としてワインビネガーを用いたところ約0.8 V の起電力が得られました。

近代に入り、急速に電池の研究は進展します。現在も自動車用バッテリーとして利用されている鉛蓄電池が江戸時代に開発されていたことは驚くべきことです。

電池の歴史

約2500年前 タレス 静電気の発見

バクダッド電池
約2000年前



◆バクダッド電池



18世紀後半 ガルバニの蛙のけいれん実験

1800年 ボルタ電池

1836年 ダニエル電池

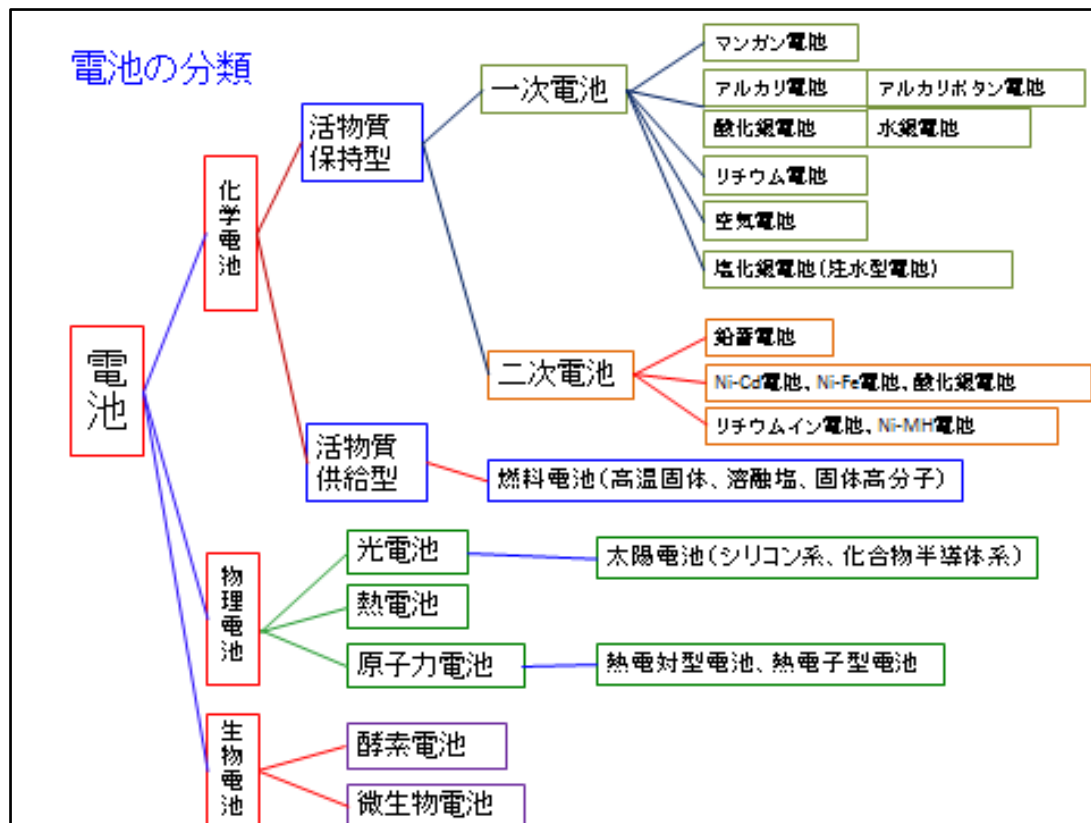
1859年 鉛蓄電池

1868年 ル克蘭シュ マンガン電池の原型



(2) 電池の分類

本当は電池とは何かという定義を先に示すべきだが、これを考えるために、まず、電池と呼ばれているものがどう分類されるかについてみていく。



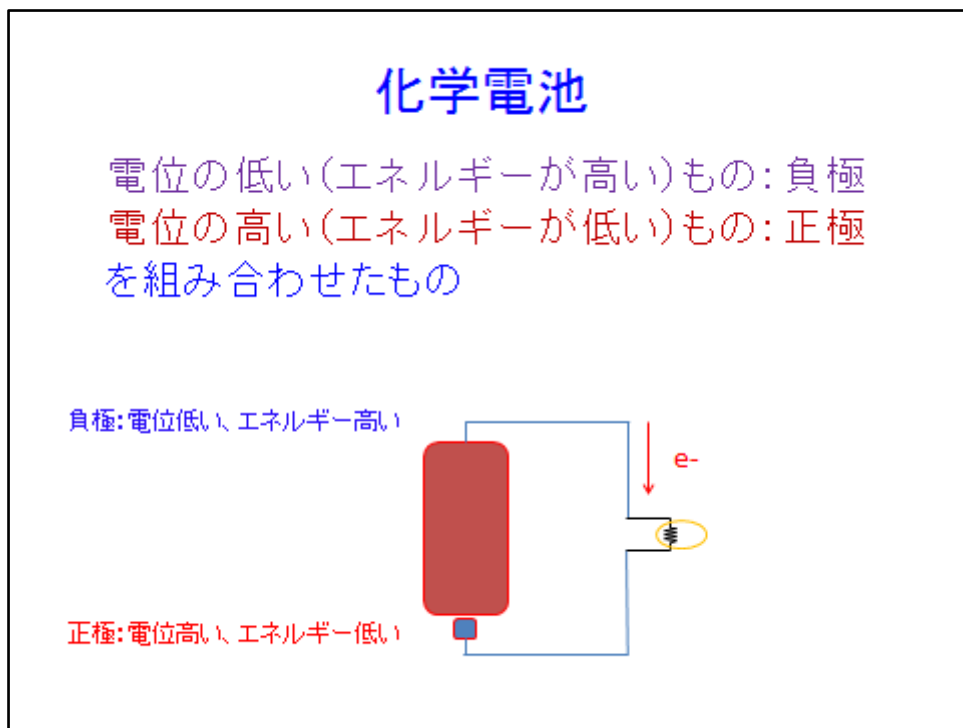
(3) 電池の定義

(2) で示した電池に共通することは「エネルギーを直接に直流電力に変換する電力機器」という点である。変換されるエネルギーが光や熱の場合には物理電池と呼ばれる。太陽光を電力に変換する太陽電池がこれに相当する。一方、電極材料が化学変化することにより電力を得るのが化学電池である。

上に記した定義、何かおかしいなと感じられた方も多いのではないかと思います。実は私も少し、違和感があります。電池には電気エネルギーを貯蔵するもの、というイメージがあります。狭義としては、そのような蓄電デバイスのみを電池と呼んでいることも多いと思います。「電気エネルギーを化学変化のエネルギーに変換して貯蔵するもの」、といったほうがしっくりするように思います。たしかに、太陽電池のような物理電池や

化学電池の中の燃料電池にも電池という単語は付きますが、これらは明らかに発電デバイスであり電池のイメージはあまりない、といったら怒られるでしょうか。

本稿では上に示した狭義の意味で電池という言葉を使用する。



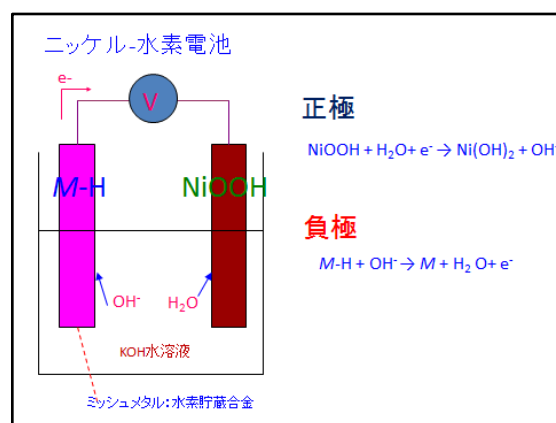
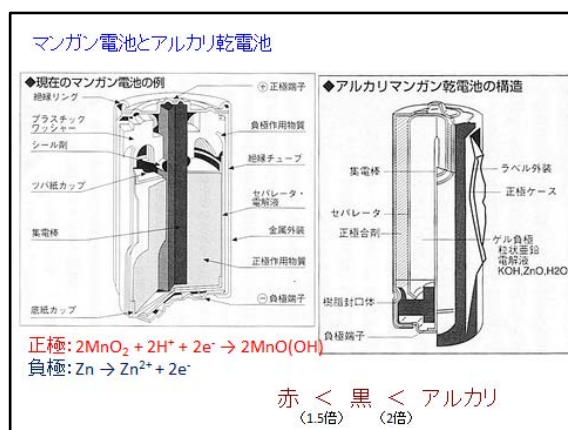
電池には正極と負極があり、それぞれの電極の材料が化学変化することによりエネルギーを貯蔵したり放出したりする。さて、電位というものが少し理解しにくいですが、電子の位置エネルギーに相当するようなものと理解するとよい。ただし、1点注意が必要である。それは、電子はマイナスの電荷をもつので電位が低いほどエネルギーが高いということである。したがって、エネルギーの高い負極から電子が正極に移動し、このときのエネルギー差を利用して外部機器を動かすのである。また、電池の起電力（電圧）は正極と負極の電位の差である。

（４）一次電池と二次電池

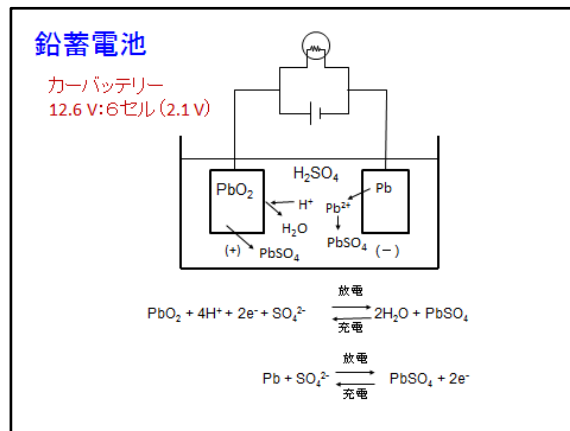
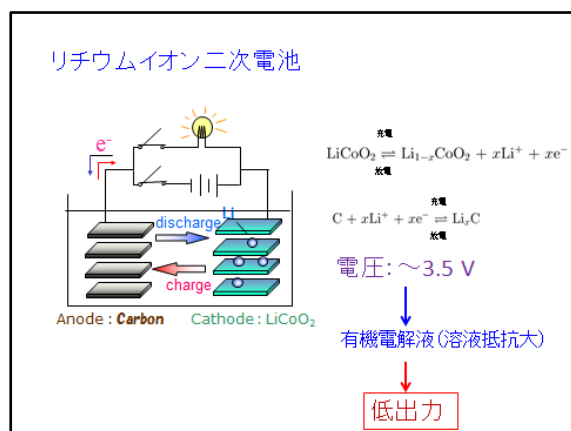
さて、狭義の電池（すなわち（２）の分類で化学電池の活物質保持型）には一次電池と二次電池がある。二次電池は充電可能な電池のことである。かつて、二次電池の充電には一次電池が使用されたことから、一次、二次という言葉が使用される。また、蓄電池という言葉は二次電池と同義で使用される。新聞などでは二次電池の意味で充電池という言葉が使用されるが、学術用語としては定着していない。

(5) 各種実用電池

マンガン乾電池には赤ラベル、黒ラベル、アルカリ乾電池の3種類があつてこの順に容量が大きくなっている。電圧は1.5Vとよく記述されるが、初期電圧はもう少し高い。かつて亜鉛負極で起こる水素発生を防ぐために水素過電圧の高い水銀を亜鉛に加えていたが、少なくとも日本では最近はこのようなことはしておらず、乾電池に水銀0使用と書かれている。なぜ水銀ゼロと書かないのかというと、これは意図的に加えた水銀がゼロということとで乾電池には製造過程で水銀はどうしても含まれてしまうのでゼロにはならないからである。なお、なぜ乾電池というかは、電解液をゲル(のり)状にしているからである。これに対して液体の電解液を使用した電池を湿電池という。



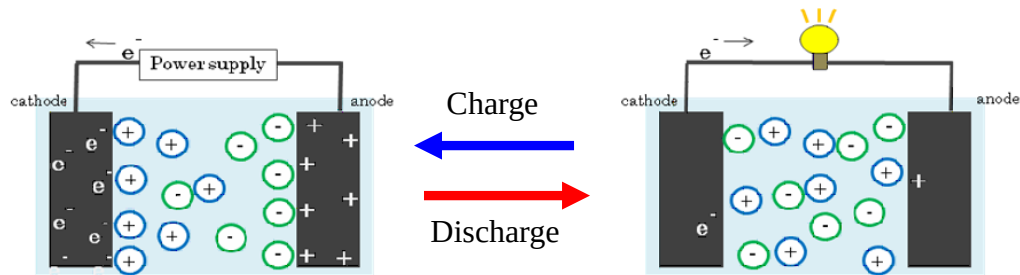
ニッケル水素電池はリチウムイオン二次電池が発売される前年の1990年に上市された。当時としては画期的な二次電池であり多くの期待があった。しかし、エネルギー密度で上回るリチウムイオン二次電池の登場により当初の期待ほどは普及しなかった。ただし、発売当初はニッケル水素電池は水系の電解液でパワーがあり、パワー不足のリチウムイオン電池に不向きなカメラ用途(フラッシュのためにパワーがいる)などに利用された。一方、リチウムイオン電池はパワーをそれほど必要としない携帯電話などの電子機器に利用され、両者のすみわけが見られた。また、有機電解液を使用するリチウムイオン電池にくらべ安全性が高いことから、1997年に発売されたハイブリッド車プリウスにはニッケル水素が選択された。さらに、電池電圧が1.2Vでマンガン電池の置き換えが可能であるため、充電できる乾電池として最近利用が増えている。このニッケル水素電池の動作原理はニッケル-カドミウム電池などと類似しており、コンセプト自体はそう新しいものではない。ただし、負極に水素吸蔵合金を使用しているところが面白い。ミッシュメタルと呼ばれるものであるが、これはランタノイド金属の合金である。



鉛蓄電池は 1859 年にプランテが開発したとされるが、この年は日本では江戸時代の終わりに相当する。起電力は 2 V 以上ある。これは水の電気分解に必要な 1.23 V をはるかに上回り電気分解が起こってもおかしくない。しかし、電極表面がいずれも水素過電圧、酸素過電圧が高く実際には水の分解は起こらない。

リチウムイオン二次電池は 1991 年に発売されて以来、その圧倒的なエネルギー密度の高さから、携帯電話、ノートパソコンなどの小型電子機器に搭載がすすみあっという間に二次電池の王様となった。リチウムを使うコンセプト自体は古くから知られていたが、安全に充放電できる仕組みがなかなか見つからず、開発に時間がかかった。いかに安全にリチウムを扱うかがカギであるが、これを解決したのが、正極、負極ともに層状化合物を用い、この層間をリチウムイオンに行き来させるというシステムである。これをロッキングチェアシステムという。特徴は何といても他の電池と比べて圧倒的に高い電池電圧である。この高い電圧のためにはや水系の電解液は使用できず、有機系電解液が使用される。

(6) 電気二重層キャパシタ



キャパシタ（コンデンサー）は電池と同じ電気エネルギー貯蔵デバイスである。しかし、旧来のキャパシタは貯蔵できるエネルギー量が小さく、エネルギー貯蔵という意味あいではあまり利用されることがなかった。ところが、近年上の図に示すように電解液中のイオンを電極表面に物理吸着させるタイプのキャパシタにおいて、電極材料を比表面積の大きな活性炭を使用することで大幅にエネルギー貯蔵量を高めたものが登場し、電池の有力な対抗馬となっている。電池と異なり電極での化学反応を必要としないことから、繰り返し充放電による電極活物質の劣化が少なく長寿命であること、高速充放電が可能（高出力）といった特徴がある。欠点としては電極表面しか利用できないことから電池に比べるとエネルギー密度が小さいことである。

2. 電池の現状と未来

(1) リチウムイオン二次電池の市場規模

リチウムイオン二次電池は 1991 年にソニーから開発・販売されて以来急速に市場を拡大し、すぐに出荷額で鉛蓄電池を追い越し二次電池として最大の市場規模になった。これは携帯電話やノートパソコンなどの小型携帯電子機器の急速な成長による。今後は電気自動車への搭載を含めより大型用途への需要拡大が期待されており、さらなる市場拡大が予測されている。

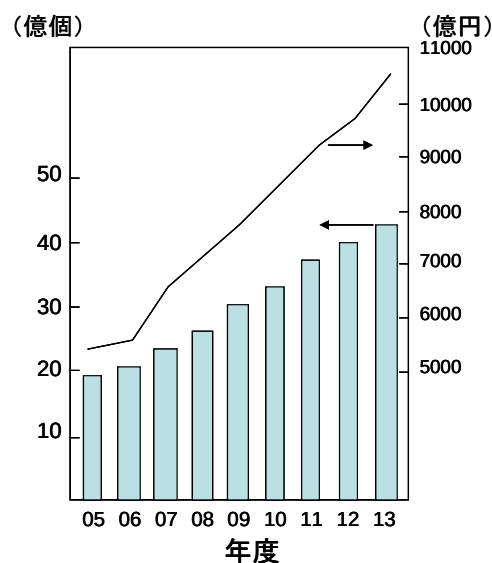


図 リチウムイオン二次電池の世界市場（日本エコノミックセンター調べをトレース）。

(2) 電気自動車への期待

動力用の電池を載せた自動車の先鞭はプリウスであろう。プリウスはハイブリッド車と呼ばれることが多いが、正確に言えばガソリン-電池ハイブリッド車となる。ほかのハイブリッド車があるのかと問われれば、たとえば愛地球博で使用された燃料電池-電池ハイブリッド車がある。さて、プリウスに搭載されているのはニッケル水素電池である。電池容量は 2 kWh 足らずで電池のみの走行距離は数 km にとどまる。プリウスがなぜリチウムイオン電池ではなくエネルギー密度で劣るニッケル水素電池を選択したのかということに疑問を持つかもしれない。発売時においてはおそらく出力性能、安全性の面でニッケル水素に軍配が上がったのだろうと推測される。

プリウス(1997~) ハイブリッド



電化だけでは2km走れない！

電気自動車 リチウムイオン電池

日産:リーフ (2010)



三菱:iMiev (2009)
航続距離:~150km

1km 走行あたり電気代=1円
(ガソリンの1/10)

トヨタ:2012?

電池のみを動力源とする電気自動車になると、現時点ではリチウムイオン二次電池ということになるのだろう。実際に 2009 年に三菱自動車からアイミーブ、2010 年に日産自動車からリーフが発売されたがいずれもリチウムイオン電池搭載である。プリウス発売時に比べ、出力性能、安全性については大幅に向上されたと判断できる。

さて少し余談になるが、電気自動車の歴史を振り返っておこう。電気自動車はごく最近開発されたように

1873年 (明治6年)
ロバート・ダビッドソン(イギリス)が開発:鉄-亜鉛一次電池

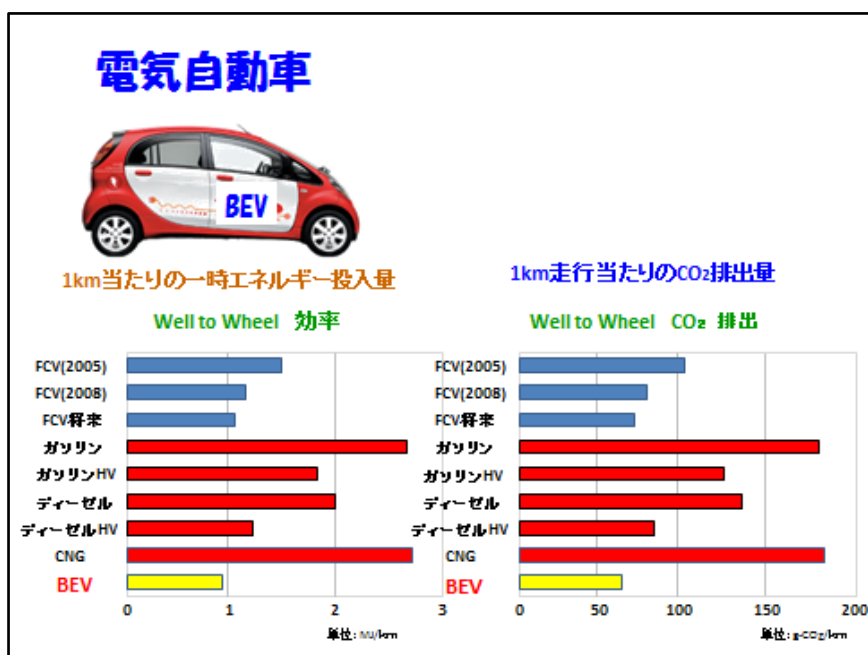
1899年 (明治32年)
Jamais Contente号(フランス):時速106 km

1909年 (明治42年)
トマス・エジソン:ニッケル-鉄蓄電池(一充電航続距離:160 km)



思うが実は、ガソリン車よりも古い歴史をもつ。1873 年にはすでに 1 号機が走っている。ニッケル-鉄電池を搭載したエジソン車は航続距離 160 km であったというから、まさに現在発売されている電気自動車と同等性能である。

なぜ、電気自動車に期待が大きいのか復習しておこう。下の図は、自動車の走行距離あたりのエネルギー効率を示しているが圧倒的に電気自動車が優れている。ただし、CO₂排出に関しては、この試算が行われた当時には発電装置として相当程度原子力発電が組み込まれていたであろうから、少し割り引いてみる必要がある。しかしながら、化石燃料車は走行中に排気ガスを垂れ流すのだから、少なくともその点ではずっと電気自動車のほうが環境に良いことは確かである。



このような CO₂ 削減のキラーコンテンツとしての期待とあわせてスマートグリッドを構築する際の大きな電気貯蔵デバイスとしても電気自動車は期待されている。

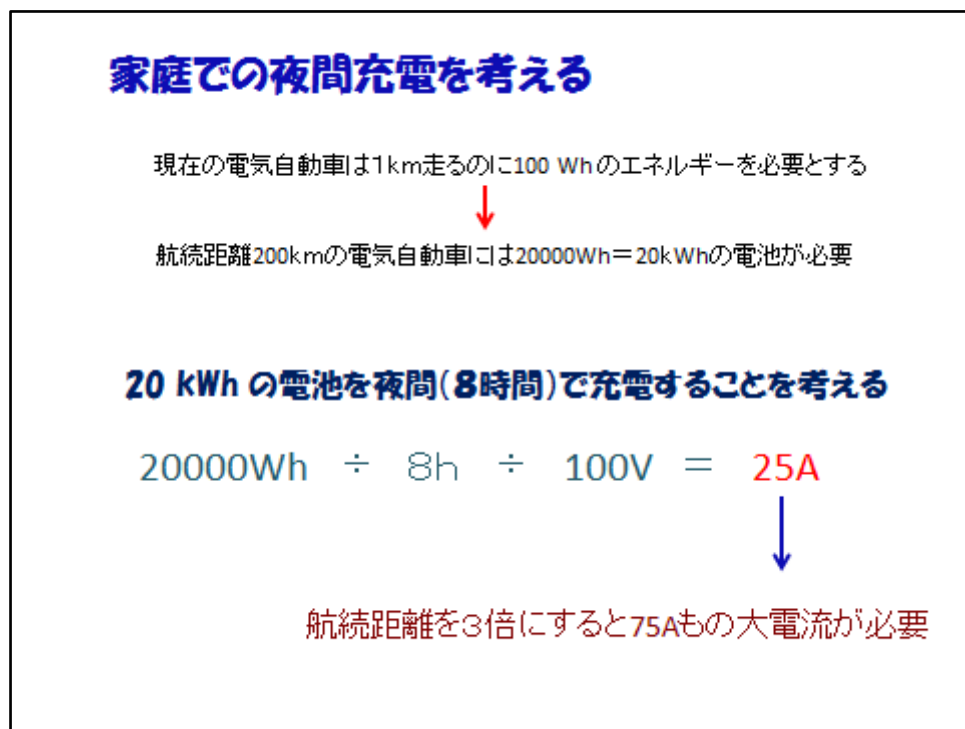
(3) 電気自動車の問題点

上記したように良い点ばかりの電気自動車であるが、現時点での問題点を考えてみる。まず問題なのは航続距離の短さである。アイミーブ、リーフとも残念ながら、ガソリン車の 1/3 程度、200 km 以下しか 1 回の充電で走れない。次に、充電にかなり時間がかかってしまうことである。特殊な充電装置を使わなければ、家庭用電源では数時間は必要である。当面は電気自動車は近距離用と考え、夜間に（夜間に限らないが）睡眠中に充電するもの、と割り切るのがよさそうである。もう一点、電池の搭載により価格が高いというのも電気自動車の問題点である。

こうした問題の解決策として、安価で高性能な電池の開発が望まれている。当面はリチウムイオン電池の高性能化で対応し、その後は次節で示すようなポストリチウムイオン電池を開発する、というシナリオが囁かれている。しかし、これだけの対応では実は完全ではなく意外な盲点がある。それは、すでに指摘した充電に必要な時間と関係しているが、少し回り道して、現在電気自動車に搭載されている電池についてもう一度その性能を確認していこう。

アイミーブ、リーフともリチウムイオン電池であり、その容量はともに 20 kWh 程度である。現時点では 1 km 走行するのに、100 Wh 程度のエネルギーを必要とする。簡単な割り算で $20 \text{ kWh} / 100 \text{ Wh/km} = 200 \text{ km}$ と航続距離が約 200 km と計算できる。では、この 20 kWh の電池を家庭用電源でフル充電するのにどうということが求め

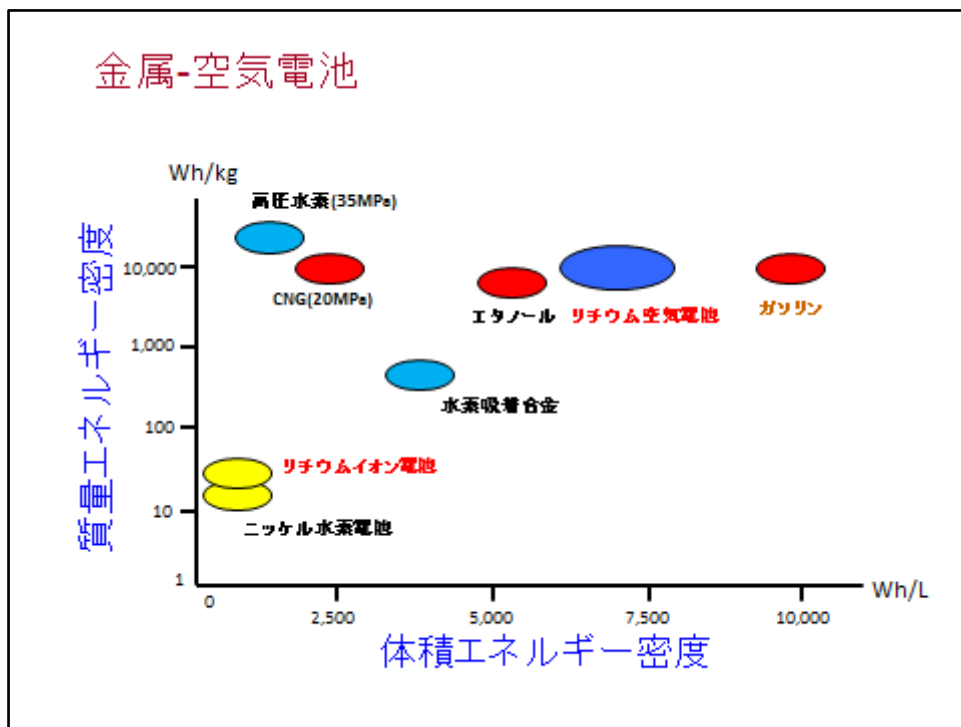
られるでしょうか。下のようなことが考えられます。



現状で8時間もかけてのんびり充電するのに25Aもの大電流を流す必要があります。これを航続距離を3倍に延ばすからといって電池の容量を3倍にしてみると一般家庭の契約電流を大きく超えてしまうような大電流を流さなくてはいけなくなり、設備も大がかりなものになってしまいます。電気自動車の本格普及には安価で高性能な電池の開発だけではなくこうした問題点もクリアしていく必要があります。

(4) ポストリチウムイオン電池（金属-空気電池、ナトリウムイオン電池）

リチウムイオン二次電池は販売されてすでに20年になります。非常に優れた電池であるが、いくつか問題点はある。その一つはすでに電気自動車のところで議論してきたことだが、大型用途に展開していくにはさらなる高容量電池が望まれる。電池の中ではリチウムイオン電池のエネルギー密度は高いのだが、ほかのエネルギー源と比較すると残念ながらそう高くないことに気がつく。図から一目瞭然であるがガソリンとは比べ物にならないほどに低いことがわかる。しかし、同じ図の中でガソリンに匹敵するエネルギー密度の電池がある。それがポストリチウムイオン電池として期待される空気電池である。

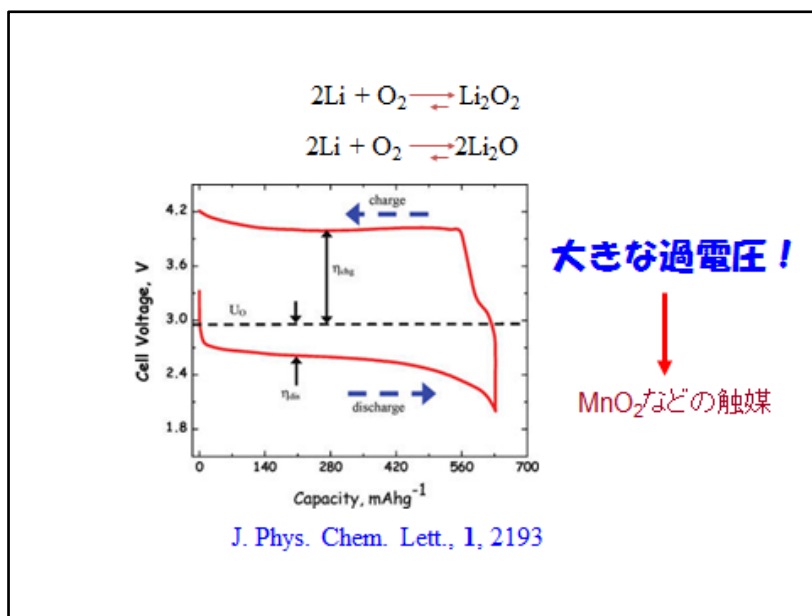
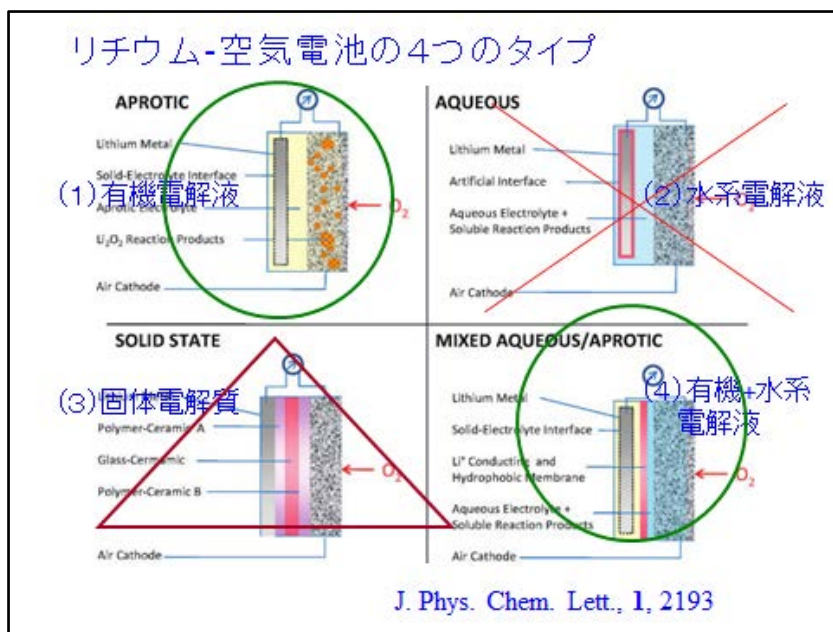


金属-空気電池は文字通り一方の電極の活物質として空気中の酸素を利用することで高いエネルギー密度を実現する。

金属	起電力 (V)	重量エネルギー密度(Wh/kg)	体積エネルギー密度 (Wh/L)
Li/O ₂	2.9	11140	5949
Na/O ₂	1.94	2260	2192
Ca/O ₂	3.12	4180	6479
Mg/O ₂	2.93	6462	11244
Al/O ₂	2.71	8100	21870
Zn/O ₂	1.65	1350	9626

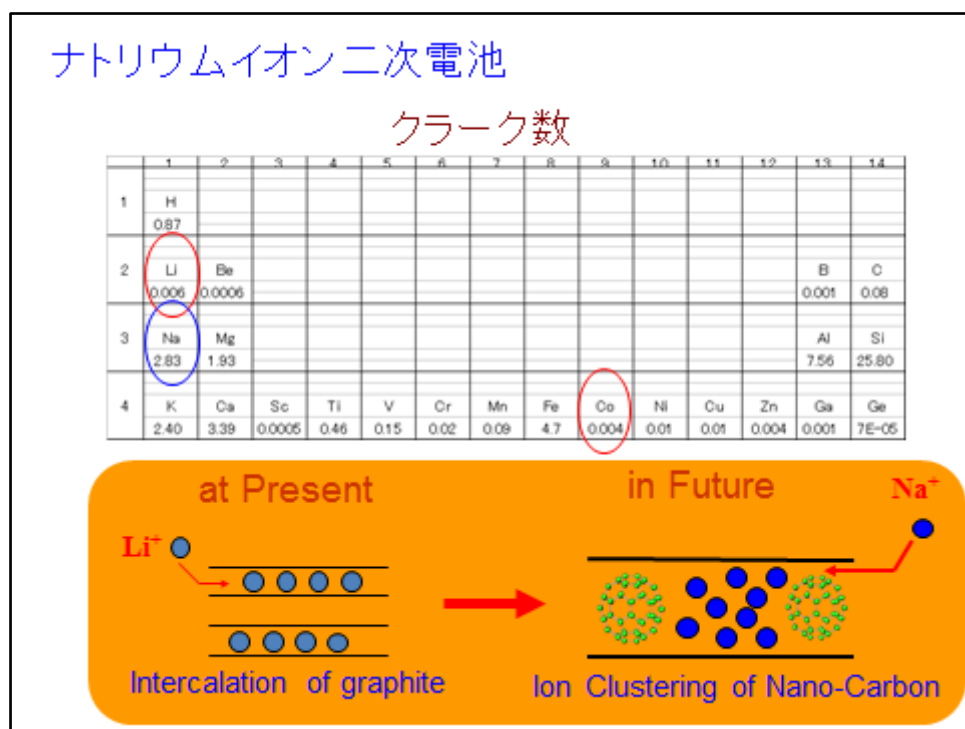
この表においてリチウム-空気電池では生成物を Li_2O として計算している。 Li_2O_2 が生成するとの報告もあるので注意が必要である。また、これらの中で亜鉛-空気電池は一次電池としてだがすでに実用化されている。高容量、すなわち長時間使用可能という利点から補聴器の電源などとして利用されている。

さて、空気電池が本当にポストリチウムイオン電池として機能するためには、二次電池として機能する必要がある。残念ながらこの点はいまのところ、明確な見通しが無い。とくに期待の高いリチウム-空気電池に関しては数多くの研究がなされ、さまざまな試みが行われているが決め手がない。有機系電解液を利用するタイプがもっとも研究量が多いがリチウム酸化物からの逆反応の過電圧を小さくする課題が解決されていない。



リチウムイオン電池の欠点としてエネルギー密度に関する議論が続けてきたが、もう一つ弱点がある。それは希少元素の使用である。とくに永く言われてきたのは正極材料に使用するレアメタルである。1991年の発売以来使用されているコバルト酸リチウムに代表される正極材料にはレアメタルが必須であった。レアメタルはグラム単価が高い

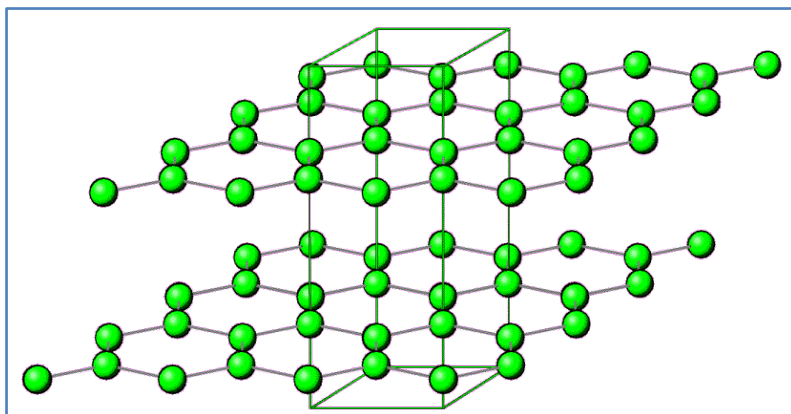
という問題だけでなく、供給国に限られることから何かの事故・事件で供給がストップするという不安が常にある。最近、リン酸鉄が開発され何とかこの不安を払しょくできるのではないかと期待する向きもあるが、リチウムイオン電池には元素戦略的にはより致命的な問題がある。



それはリチウム元素の問題である。リチウムは必ずしも希少というほどではないが意外にクラーク数が小さい。現在、日本は9割ほどをチリ1ヶ国から輸入している。すなわちリチウムを使用すること自体が元素戦略的に問題を抱えているということになる。ポストリチウムイオン電池のもうひとつの候補はこの問題を解決するナトリウムイオン電池である。ナトリウムはきわめてありふれた元素であり、供給不安などまったく関係ない。

ナトリウムとリチウムはともにアルカリ金属であるから、リチウムイオン電池と同じシステムでナトリウムイオン電池を構築できる、と考えるかもしれない、しかし、これがそんなに簡単ではない。リチウムイオン二次電池を販売できたのはもちろんさまざまな部材の開発があってこそであるが、何と言ってもグラファイト負極の発見に依るところが大きい。グラファイトは下図に示すように層状構造をしており、この層と層の間にさまざまなゲスト分子を取り込むことができる。このように層間にゲスト分子を取り込んだ黒鉛を黒鉛層間化合物という。黒鉛はゼロギャップ半導体であるグラフェンシートが積層して構築され、この3次元性でわずかに価電子帯と伝導帯のクロスオーバーが生じて半金属となっている。したがって、キャリア電子をわずかに含んでいて電気伝導性を有する。この黒鉛にアルカリ金属のような電子を与えるドナーやハロゲンのようなア

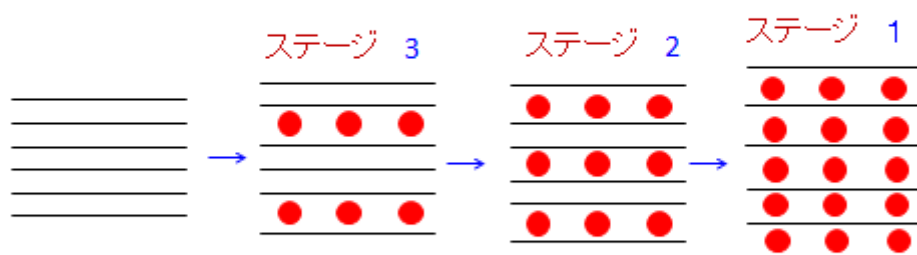
クセプターがゲスト分子として挿入されると、その電気伝導性は飛躍的に増加し金属なみになることから古くから研究が盛んであった。このアルカリ金属を取り込める性質を利用して、リチウムイオン電池の負極として利用されることになった。グラファイトの採用により、負極の安全性が高まり上市にいたった。金属リチウムでは樹枝状結晶（デンドライト）の生成の問題があり、また化学的安定性の上でも問題であった。



さて、黒鉛層間化合物のゲスト分子の取り込み方は構造化学として面白い。すべての層にばらばらに取り込まれていくのではなく、一定の規則性を持って挿入されていく。

サイクリックボルタンメトリー

リチウムイオン二次電池グラファイト負極

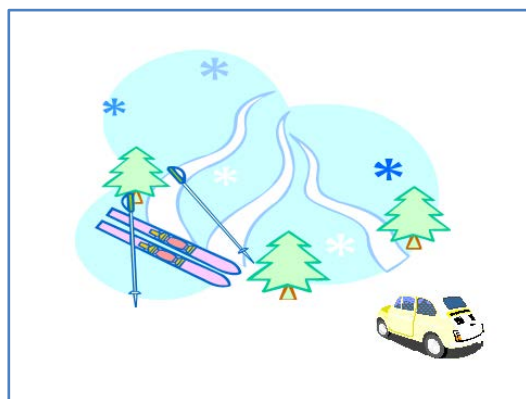


図に示したようにすべての層に挿入された状態をステージ1、1層おきに挿入された状態をステージ2というようにネーミングされている。リチウムイオン電池の充電時にはこのようなステージングが順に起こっていることがさまざまな実験により確認されている。さて、これまでアルカリ金属がゲストとして取り込まれると書いてきたが、実は

ナトリウムはやや例外的なふるまいをする。ほかのアルカリ金属は低次のステージ構造が確認されているが、ナトリウムだけはこれをつくらない。まったく挿入されないわけではないが、層間化合物をつくりにくい金属になっている。したがって、ナトリウムイオン電池を構築するにはまったく異なる負極材の開発が必須である。

私たちの研究室では、ナノカーボンの特異な細孔空間を利用して、ナトリウムイオンのクラスター貯蔵を目指して開発を進めている。これについては、応用編で詳述することにする。

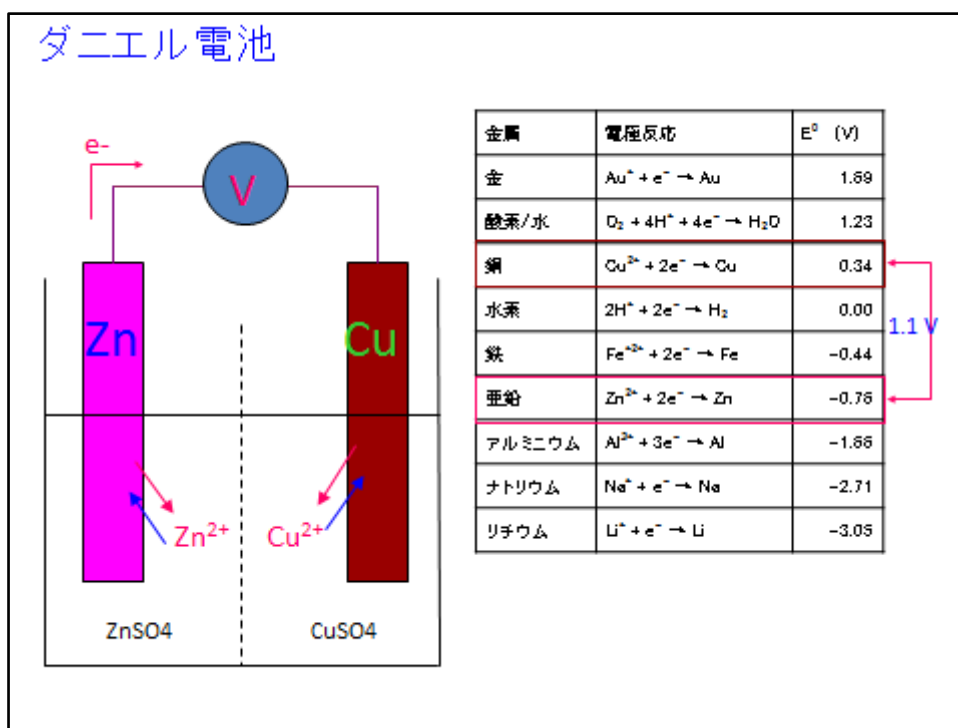
これまで、資源戦略的な意味合いでナトリウムイオン電池の利点を述べてきたが、そのほかにも優れた特性が期待できる。一つは、イオンの移動度の差による高出力特性である。リチウムイオンはイオン自体は小さいが溶媒和の効果が大きく、移動度が小さい。このため充放電速度が小さいという欠点がある。また、グラファイト負極は優れた負極材であるが電解液として優れた性質をもつプロピレンカーボネート（PC）を利用できないという意外な欠点がある。これは、PC が脱溶媒和時にグラファイトと反応し、グラファイトの剥離を起こしてしまうからである。もし、ナトリウムイオン電池でグラファイト以外の負極材が開発されれば、PC が利用できる可能性がある。PC が利用できると、融点が低いことから、リチウムイオン電池で難しかった低温での動作が期待できる。これは自動車用途を考えたときに大きな利点である。



3. 電池の評価

(1) 起電力

電池の電圧（起電力）はすでに述べたように正極と負極の電位差に対応する。簡単のために中学、高校の教科書に出てくるダニエル電池で考えてみる。このダニエル電池では亜鉛金属が負極、銅電極が正極になる。それぞれの電極での反応が平衡になっているとするとその電位は標準酸化還元電位となる。したがって、ダニエル電池の起電力は両者の差から約 1.1 V と予測される。



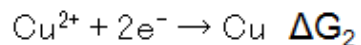
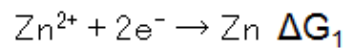
ここで使用した標準電極電位は電気化学の教科書にはほぼ間違いなく掲載されているが、この電位は強い酸性条件での値であることに注意が必要である。また、この標準電極電位は自由エネルギー変化 ΔG^0 と直接関係している。この $\Delta G^0 = -nFE^0$ という関係から熱力学的データをもとに標準電極電位 E^0 が決められていることも多い。

ネルンストの式



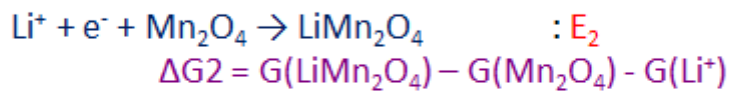
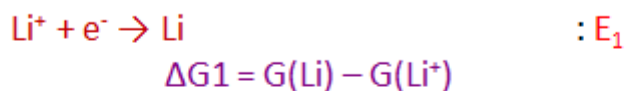
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R}$$

$$\Delta G = -nFE$$



さて実用電池の場合はダニエル電池ほど簡単ではないが、同様の手法で起電力を予測できる。ただし、金属の標準電極電位のように教科書に与えられているということはない。そこで計算化学の力を借りて、自由エネルギー変化を見積もることが行われ、実験値との一致もよいとの報告もある。

LIB 正極材料の理論起電力



起電力 V は $V = E_2 - E_1$ であらわせる。
また、 $\Delta G = -nFE$ に注意すると

$$V = E_2 - E_1 = - \{ G(\text{LiMn}_2\text{O}_4) - G(\text{Mn}_2\text{O}_4) - G(\text{Li}) \} / F$$

(2) 容量

電池から取り出せる電気量のことを電池容量という。これはエネルギー量ではなく、電気量すなわちクーロンであることに気を付けなければならない。エネルギーに換算するには電池電圧を掛け算してやる必要がある。電池容量はさきに述べたようにクーロンであるが、実用上ならびに専門誌においては **mAh** という単位が使用されることが多い。これは **** mA** で ***** 時間** 使用できることを直感的に示す単位である。単三型の乾電池では赤ラベルが約 **700 mAh**, 黒ラベルが約 **1000 mAh**、アルカリ乾電池が約 **2000 mAh** である。同じ大きさの乾電池だから、安いほうが得だということはなく、容量あたりの価格を比較しないとイケない。携帯電話の電池パックにも必ず ***** mAh** という表示があるが、乾電池に比べてそんなに大きくない。しかし、こちらはリチウムイオン二次電池であり電圧が 2 倍以上あるので使用できるエネルギー量は圧倒的に大きいことに注意しなければならない。

電池電極の開発を行う際はかならず、その物質の理論容量を調べておかなければならない。リチウムイオン二次電池負極の黒鉛の理論容量は **372 mAh** である。これは以下のようにして求めることができる。

黒鉛の理論容量 (372 mAh)

LiC_6 が飽和組成。

つまり、**C** 1モルで **1/6**モルの電流が得られる。

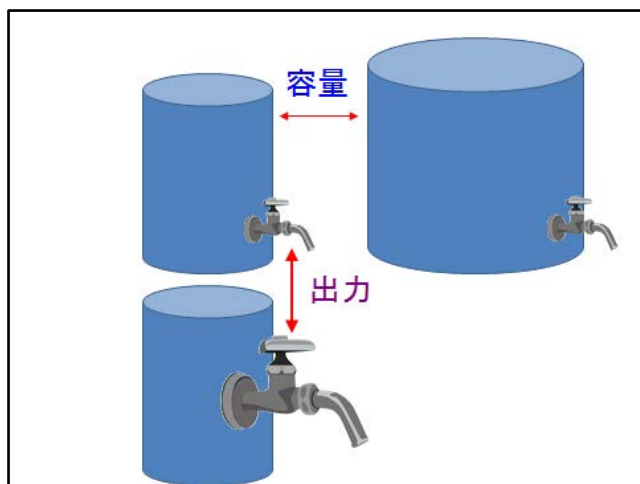
$$\begin{aligned} \frac{1}{6} \times 96500 \text{ (クーロン)} &= \frac{1}{6} \times 96500 \text{ A}\cdot\text{s} \\ &= 4467.5 \text{ mAh} \end{aligned}$$

$$\text{C } 1 \text{モル} = 12 \text{ g}$$

$$4467.5 / 12 = 372.3 \text{ mAh/g}$$

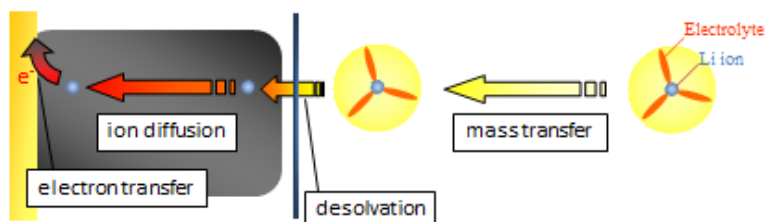
(3) 出力

電池の世界で出力というと単位時間に取り出せるエネルギーであり、電力のことである。すなわちワット (W) である。 $W = J/s = V \cdot A$ である。電池の電圧は大体決まっているので、出力を大きくすることは取り出す電流量を大きくすることになる。電池を水のタンクに例えると、電池容量はタンクの大きさになり、電池出力は蛇口の大きさに対応する。



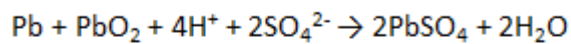
電池から電流を取り出すためには電極物質の化学反応が必要であり、どうしても時間がかかってしまう。このほかに、下図に示すようにさまざまなプロセスが電流を得るまでに必要である。したがって、なかなか大電流はとりにくい。これに対して電気二重層キャパシタは電極表面にイオンを物理吸着しているだけだから、比較的输出を大きく取れるという特徴がある。

出力を制限するさまざまな要因



(4) 理論エネルギー密度

次に、実際に電池から取り出せるエネルギーについて考える。実用にあたってはできるだけ小さくて軽い電池からより大きなエネルギーを得ることが望ましい。そこで、エネルギー密度という考え方をする。実際の電池ではパッケージなども含めて考えなければならないが、そういった要素をすべて取り除き、反応する電極材だけを取り出して考えたものを理論エネルギー密度という。たとえば、鉛蓄電池の理論エネルギー密度は次のようにして求めることができる。



Pb 1モル反応したとする。
回路に流れる電流は

$$\begin{aligned} 2 \times 96500 \text{ (クーロン)} &= 2 \times 96500 \text{ A}\cdot\text{s} \\ &= 53.6 \text{ Ah} \end{aligned}$$

Pb 蓄電池の電圧: 2.01 V なので、エネルギー換算で
 $53.6 \text{ Ah} \times 2.01 \text{ V} = 107.75 \text{ Wh}$

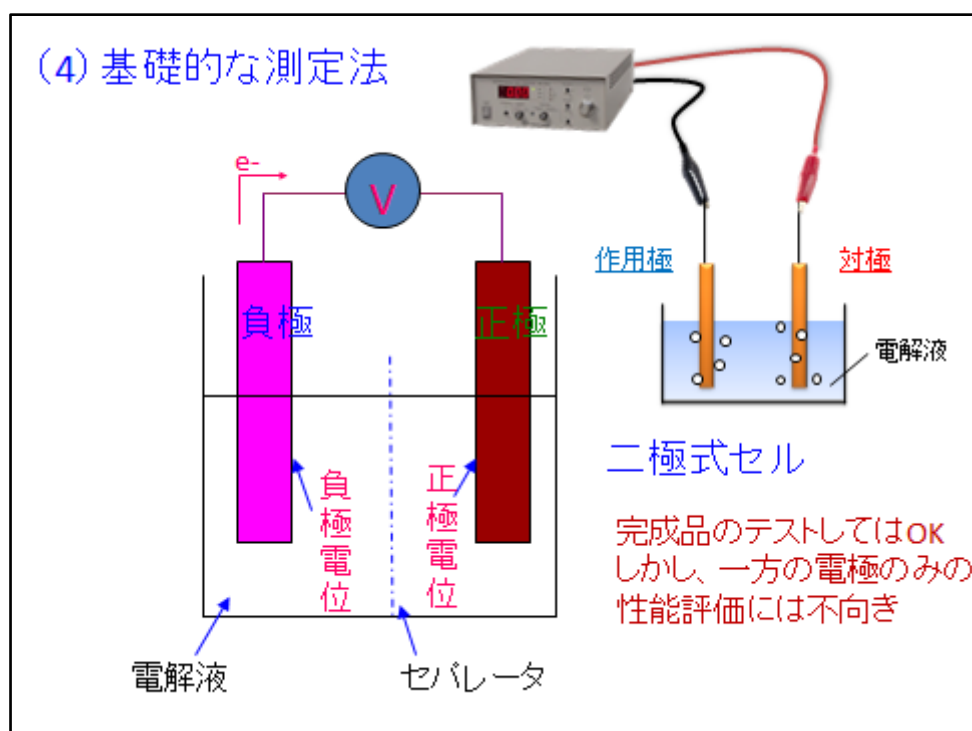
一番上の化学反応式(片側) 1モル分の質量は 642.4 g

したがって、

$$\begin{aligned} 107.75 \text{ Wh} / 642.4 \text{ g} &= 0.167 \text{ Wh/g} \\ &= 167 \text{ Wh/kg} \text{ (鉛蓄電池のエネルギー密度)} \end{aligned}$$

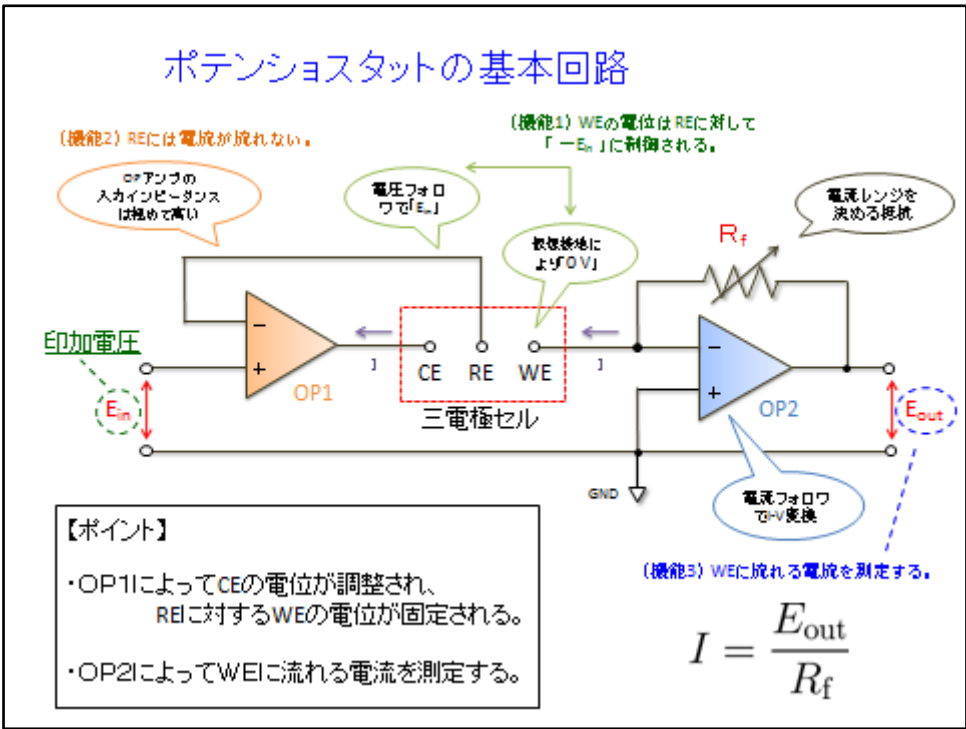
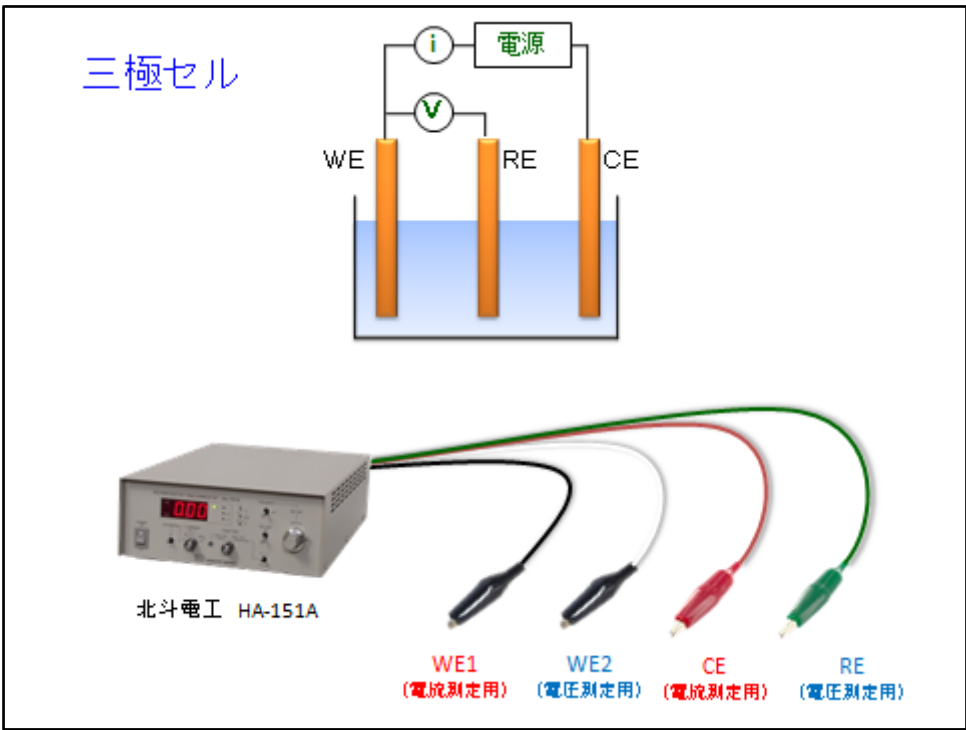
(5) 電池の評価（二極式セルと三極式セル）

電池の研究を行うには、当然のことだが電圧と電流を正確に制御・測定しなければならない。そのためには、専用の装置が必要で、ポテンシostat・ガルバノスタットと呼ばれる装置を中心に測定法に応じて装置を組み合わせて使用する。また、測定する対象が組みあがった電池そのものか、電極活物質のような部材かで測定方法が変わってくる。組みあがった電池を評価するには、実際に利用できる電池電圧や使用できるエネルギー量が問題となるので、正極と負極の2極を端子として測定を行うことが多い。このような測定法を2極式と呼ぶ。実用材料としての評価はこの方法でOKだが、常に正極と負極の差を測定することになるので、それぞれの極の性能を評価できないという欠点がある。



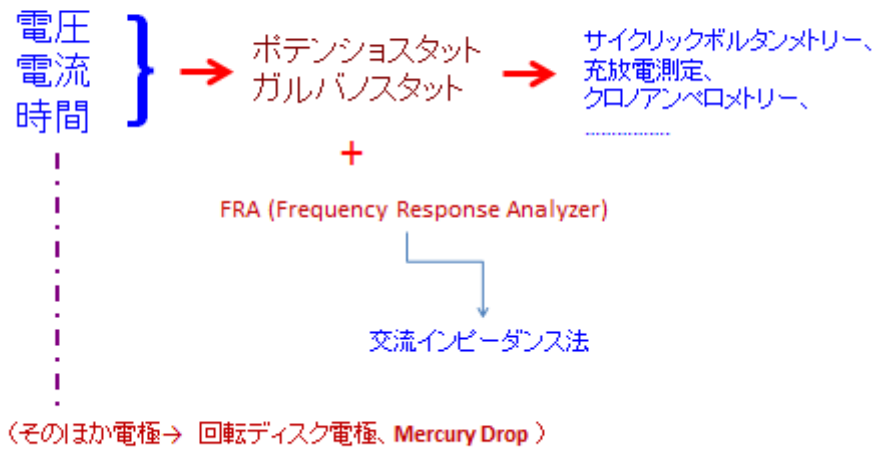
一方、電池部材の評価を行うには3極式セルを利用する。この方法では測定したい部材を作用極に接続する。作用極の電位を正確に評価するために参照極を置くが、参照極と作用極の間には電流が流れにくいように装置に大きな抵抗を入れておく。これは装置によって異なるが一般のポテンシostatの場合、 $10^{10}\Omega$ 程度の抵抗を入れている。電流は対極と呼ばれるもう一つの電極を通して回路に流れるようになっている。通常ポテンシostatには4つの端子があり、作用極に2本、残りを参照極と対極に接続する。作用極に接続する2本のうち、電位測定用の端子は電流測定端子より試料側にセットしたほうがよい。これは電流が流れることで電位が見かけ上少し変化してしまうから

である。ただし、大きな電流が流れないようなケースではこれはあまり気にしなくても良い。



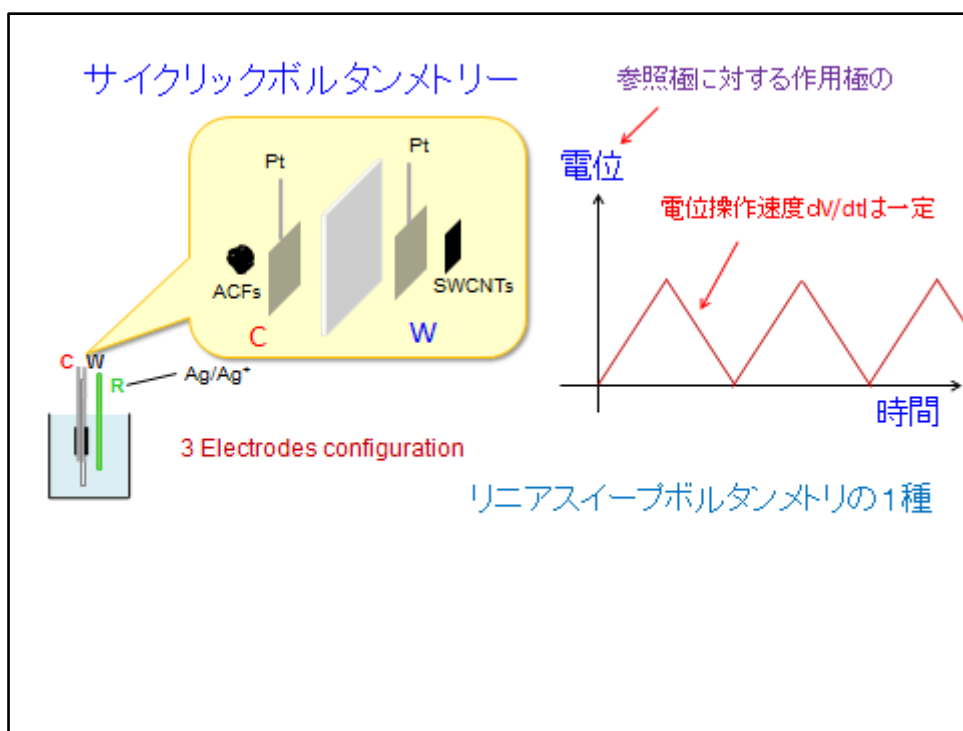
(4) 基礎的な測定法

測定パラメータ



(6) 電池の評価（サイクリックボルタンメトリ）

サイクリックボルタンメトリー（CV）は電気化学測定法の中でも最も基本的なものであるが、短時間の測定で得られる情報量は多いので初期診断法としてよく利用される。電池研究においても非常に重要な測定手段である。電極材の測定を行う場合はこれを作用極に取り付ける。参照極に対して作用極の電位を直線的に変化させる（リニアスイープと呼ばれる）。ある電位でいったんストップし、向きを変えて電位の走査を行う。これを1サイクルとし、このサイクルを何度か繰り返す。電位の走査速度は一般に行われる CV 測定では溶液中のイオンの酸化還元を見ることが多く、高速な電位操作でも十分な応答を得られることが多い。しかし、電極材の場合には固体粉末試料を扱うことが多く、この粉末内へのイオンの拡散など比較的低速な応答が多いので、あまり速い電位操作には反応が追従できないことがある。

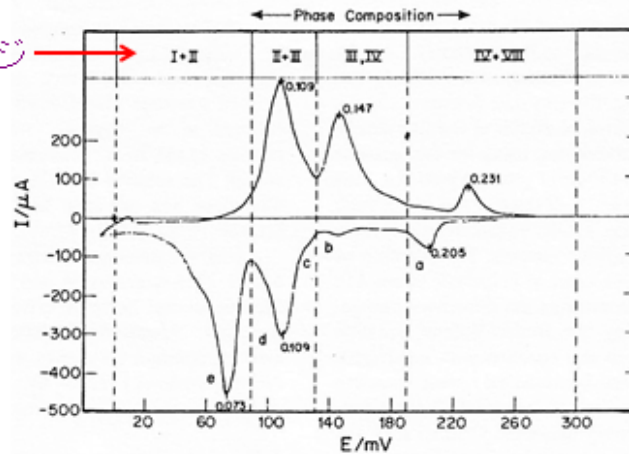


リチウムイオン二次電池負極の黒鉛においても非常に低速な電位走査速度でスイープすると図のようにいくつかの電流ピークが観測される。これは、さきに示した黒鉛のステージング現象に対応している。

サイクリックボルタンメトリー

リチウムイオン二次電池グラファイト 負極

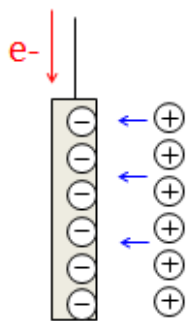
ステージ →



J. Electrochem. Soc. **421**, 79 (1997)

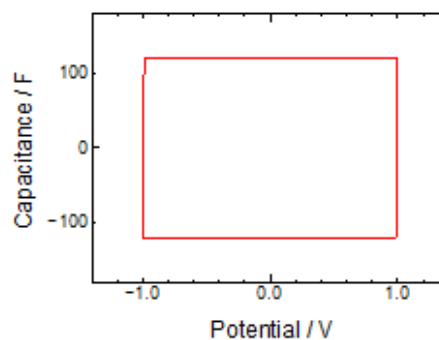
一方、電気二重層キャパシタではまったく異なる CV が観測される。この場合は図に示したように $I = C \, dV/dt$ となるが、キャパシタ容量 C が一定だとすると、CV 測定では dV/dt すなわち電位走査速度も一定であるので電流 I は一定値となる。電位走査の向きを反転させると符号が逆転することに注意すると、CV 図は図のような箱型となる。箱の大きさが大きいほど容量の大きい、すなわち高性能なキャパシタということになる。

サイクリックボルタンメトリー (理想的なキャパシタ電極)



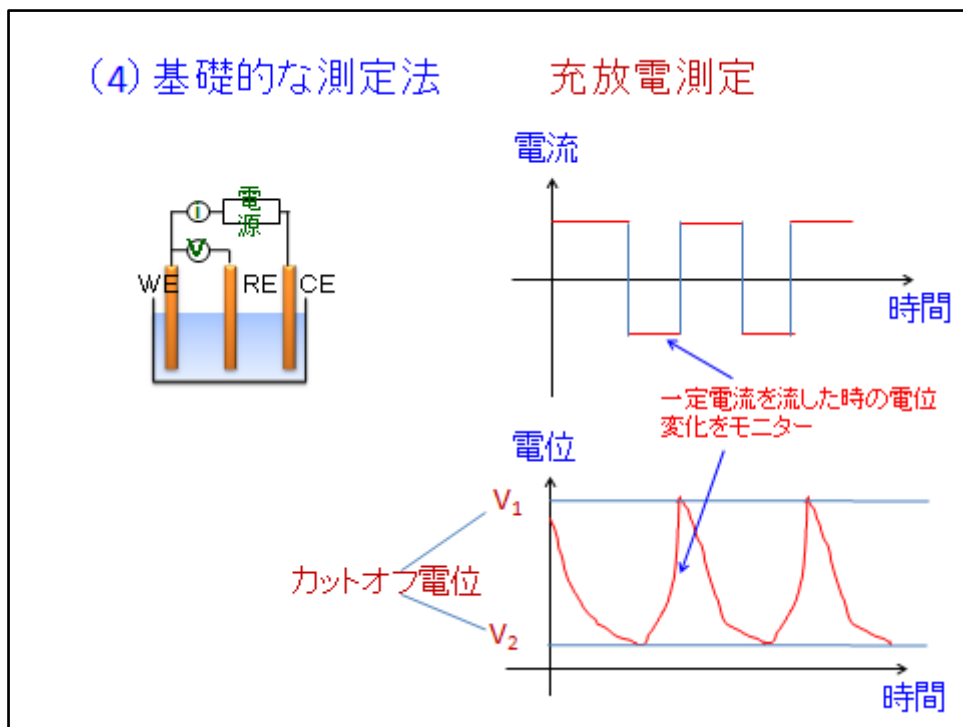
$$Q = CV$$

$$I = dQ/dt = C \, dV/dt$$



(7) 電池の評価（充放電測定）

電極材の研究では必須となるのがこの充放電測定である。定電流ポテンシオメトリーと言ってもよい。つまり、回路に一定電流を流すようにして、電極電位をモニターする。電位範囲を設定しておき、その電位に達したら、電流の向きを反転させる。つまり、放電の向きから、充電の向きに変えるということである。



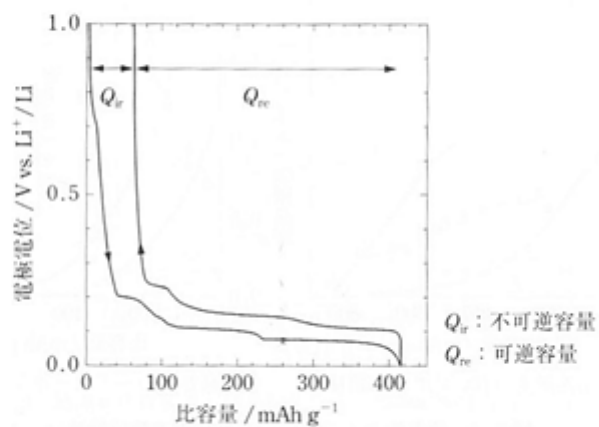
テストセルの構築は目的に応じてさまざまであるが、例えばリチウムイオン二次電池負極の研究の場合には作用極には目的の負極材を設置し、対極には金属リチウムを使用することが多い。これは負極材のみの反応を見るためでハーフセルと呼ばれる。この目的の充放電測定では2極式セルが用いられることが多い。

次の図は黒鉛負極の充放電図である。上の図では電位変化を時間の関数でとらえているが、これを容量に変換している。また、放電後の充電カーブを放電終了点を起点に反転させて書いている。このように記述すると Q_{ir} と書かれた部分が不可逆容量に相当する。このように書かずに、原点から充電カーブを描く場合もある。この黒鉛の充放電図にはいくつかプラトーが見られるがこれはステージングに対応している。

さて、この充放電測定の時に一定電流を流すのであるが、この電流値を C レートなるもので表現することがある。私はこの C レート表記にまったく賛同しないのだが、専門家の間では常用されている。この C レートは理論容量に1時間で達する電流量を単位とするものである。黒鉛の場合には 372 mA/g の電流値を流すとき 1 C などと表現する。こう表現して、何かメリットはあるのかきわめて不可思議である。

充放電測定

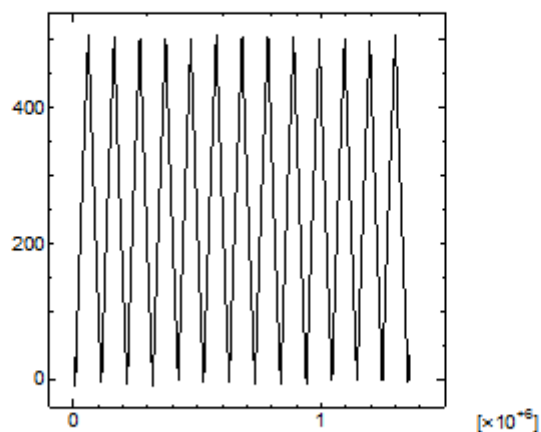
リチウムイオン二次電池グラファイト 負極



一方、電気二重層キャパシタの場合は理想的には下記のように直線的な充放電図が得られる。横軸は実測されるのは時間であるが、電池同様に容量すなわちクーロン量に換算される。縦軸は電位であるから、 $Q=CV$ の関係に注意すると、この直線の傾きからキャパシタ容量 C が算出できる。

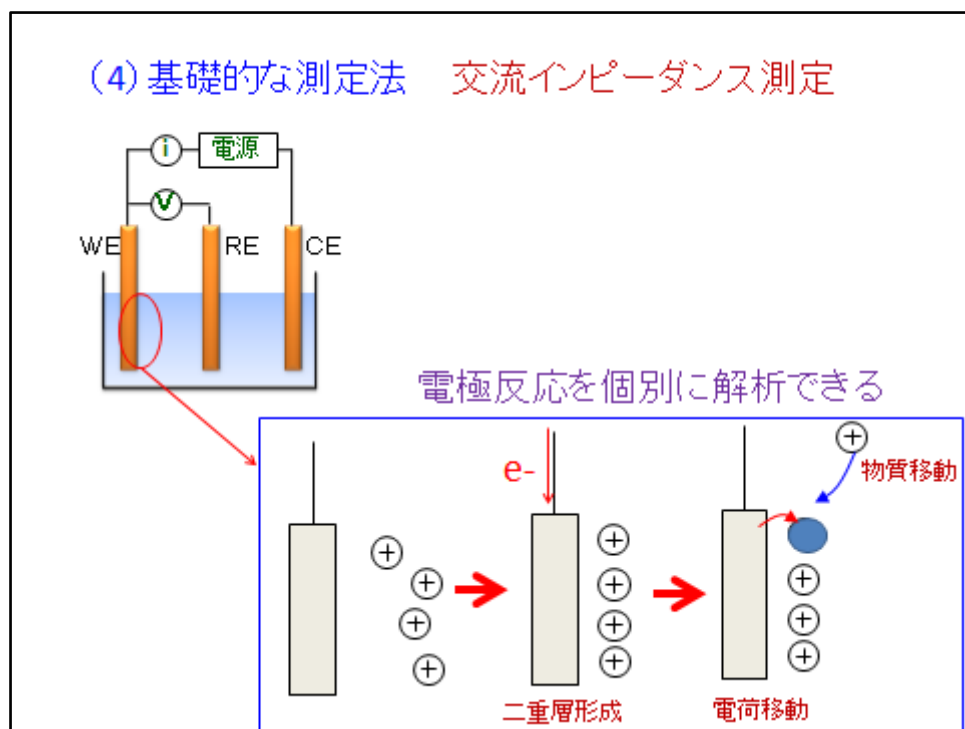
充放電測定

EDLC



(8) 電池の評価（交流インピーダンス測定）

すでに何度か触れてきたように電池が機能するためには電極で化学反応（電気化学反応）が起こらなければならない。この反応の素過程は実に複雑である。もっとも簡単化して考えた場合でも下の図に示すような、電気二重層形成、電荷移動反応、物質移動のプロセスがある。



これらのプロセスをそれぞれ電子回路の素子に置き換えて表現したものを等価回路と呼ぶ。もっともよく利用される等価回路は次の図に示すようなものである。こうした回路の成分をもし見積もることができたら、電極反応の理解にはきわめて有益であるが、それを実現するのが交流インピーダンス測定である。

詳細は教科書に譲ることにして、どうして交流インピーダンスでそれぞれの成分をわけてとらえられるかについて考えてみよう。交流は電位が時間とともに変化する。この変化の仕方は1秒間に何回電位が上がったり下がったりするかという回数（周波数）で表現される。交流インピーダンス測定装置ではこの周波数を変えて測定することができる。一般的な装置で数十 μHz から数百 kHz の測定が可能である。さて、このように周波数を変化させるということは電位反転速度を変えられることであるが、電位の向きが変わった時にどのように応答できるかは同じ荷電粒子であっても電子とイオンでは異なる。こうした応答速度の差を利用して、素過程を区別してみることができるのである。

交流インピーダンス測定

