



2020. 10. 5

化学の肝

「化学基礎」編

リチウムイオン電池 東大の化学③

吉野彰さんがノーベル化学賞を受賞されてから1年が経過しようとしています。そこで今回は、2010年度の東京大学「化学」の第2問Ⅰのリチウムイオン電池に関する問題を取り上げ、リチウムイオン電池の仕組みをちょっと深掘りしていきます。

第2問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	Li	C	O	Al	Co
原子量	6.9	12.0	16.0	27.0	58.9

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ⅰ 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

一度放電したら、充電して再び用いるのが困難な電池を一次電池という。リチウムの単体が一次電池の負極として広く用いられるのは、高い電圧を取り出すのに有利なためである。アルカリ金属である①リチウムの単体は水と激しく反応するため、電解質には有機溶媒やポリマーが用いられる。

一方、繰り返し充電と放電が可能な電池を二次電池といい、中でもリチウムイオン二次電池は携帯機器の電源として急速に普及した。リチウムの単体からなる電極は充電と放電の繰り返しには適していないため、負極には②黒鉛を電極の表面に接着したものが用いられる。また、正極には電極表面にコバルト酸リチウム LiCoO_2 を接着したものが用いられる。

充電のときには、図2-1のように電解質中で正極側をプラス、負極側をマイナスとする電圧を加える。負極では③黒鉛が電解質中のリチウムイオンと反応し、炭素とリチウムからなる化合物が形成される(反応1)。この反応と同時に④正極の LiCoO_2 は、電解質へリチウムイオンが引き抜かれて $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$) (*注)へ変化する(反応2)。一方、放電のときには、負極では炭素とリチウムの化合物がリチウムイオンを放出して黒鉛へ戻る反応(反応3)が起こると同時に、正極では $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ が電解質からリチウムイオンを受け取って LiCoO_2 へと戻る反応(反応4)が起こり、外部回路に電流が発生する。

(*注) 化合物の中には、各元素の構成比を整数で表現することが困難なものがあり、その場合は小数を用いて化学式を表現することがある。例えば本文中の化合物 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$) は、充電反応の進行に伴って LiCoO_2 中の Li がとどころどろ失われている。失われた Li の量が充電前に存在した Li のうちの割合 x に相当するとき、化合物全体で平均した組成は $\text{Li} : \text{Co} : \text{O} = 1-x : 1 : 2$ となっている。

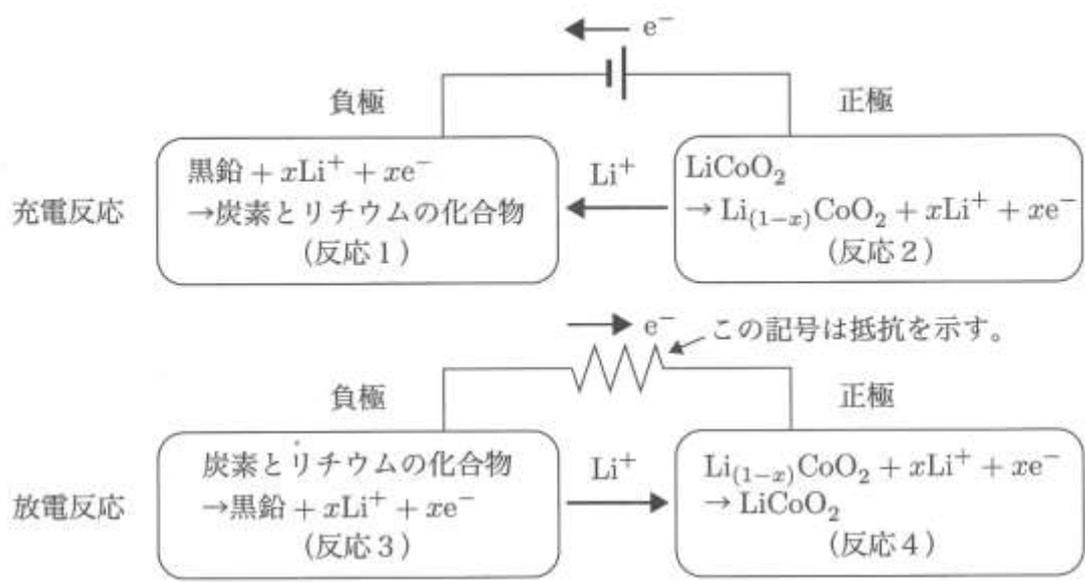
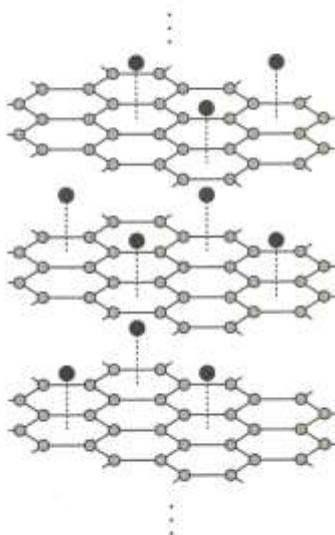


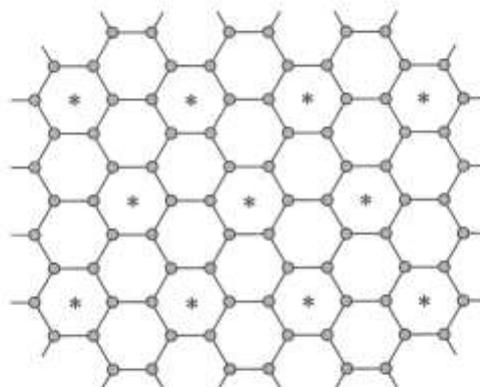
図2-1 リチウムイオン電池の充電反応と放電反応

(1) 化合物 X の炭素平面を斜めから見た図



○ : 炭素 ● : リチウム
点線はリチウムから真下にある炭素平面への垂線

(2) 化合物 X の1つの炭素平面を上から見た図



○ : 炭素
* : 直上のリチウムから炭素平面へ引いた垂線との交点

補足説明: (1)炭素平面の六角形の全ての頂点に炭素原子があるものとする。

図2-2 炭素とリチウムからなる化合物 X の構造

[問]

ア 下線①の反応式を書け。

イ 下線②の黒鉛は炭素の単体であり、ダイヤモンドなどの同素体が存在する。炭素以外の元素の単体のうち、互いに同素体となる物質が存在するものの組み合わせを1つ挙げ、以下の例にならって物質名で答えよ。なお、化学式は使わないこと。

(例) 黒鉛とダイヤモンド

ウ 充電後のリチウムイオン電池の負極の表面には、下線③の反応によって化合物 X が生成した。化合物 X は炭素とリチウムだけで構成されており、以下の2つの特徴を持つ。化合物 X に含まれる炭素とリチウムの原子数の比を求めよ。

特徴(1) 黒鉛は、炭素が正六角形の網目状に結合した平面（これを炭素平面とよぶ）をつくり、その平面がいくつも積み重なっている。一方、化合物 X は図2-2の(1)のように、黒鉛の各炭素平面の間にリチウムが挿入された構造になっている。

特徴(2) 図2-2の(2)に示すとおり、リチウムからその直下にある炭素平面へ垂線を引くと、垂線は炭素のつくる正六角形の中心で炭素平面と交わっている。この垂線と交わる正六角形が互いに隣り合うことなく最密となるように、リチウムが配置されている。

エ 0.60 g の化合物 X をリチウムイオン電池の負極に用いて 20 mA の電流値で放電するとき、放電が可能な最大の時間〔秒〕を有効数字2桁で計算せよ。ただし、負極においては図2-1の反応3以外の反応は起こらないものとする。なお、途中の計算過程も記すこと。

オ LiCoO_2 の Co のうちの一部を Al と入れ替えてつくった化合物 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) を正極に用いて充電を行うと、下線④と同様の反応によって $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ が生じる。 LiCoO_2 と $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ それぞれ 1.96 g を正極に用いて充電を行い、両方の正極の x が等しくなるように充電を停止したところ、 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ を用いた正極に充電された電荷量は $9.65 \times 10^2 \text{ C}$ であった。また充電後の $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ と $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ の重量の差は $4.2 \times 10^{-3} \text{ g}$ であった。 x と y の値を有効数字2桁で求めよ。なお、途中の計算過程も記すこと。

【正答例及び解説】

入試で目がいきがちなのは、易しい問題よりも難しい問題です。しかし、進路希望実現を成し遂げられるかどうかは、どちらかという基礎・基本の問題をどれだけ取りこぼさずに解けたかどうにかかっていることが多いようです。ここで言う基礎・基本とは授業で使っている問題集の問題です。つまり、あれこれと手を広げるのではなく、授業で使っている目の前の1冊の問題集をどれだけ完璧に仕上げられるかが大事だということです。

また、本番の試験では、制限時間がありますから、その時間内でどれだけ完成度の高い答案を作ることができるかが大切になります。

今回の大問は、ある解説本によると、難易度が「難」に分類されています。ただし、難問なのは「オ」だけです。ア～エまでは完答が可能な基本～標準の問題です。そのあたりを見極める力を、問題演習を重ねながら身に付けてください。

ア 【基本】「アルカリ金属の単体は常温で水と反応する」ということを理解しているか否かを確認する問題です。「酸化還元：金属のイオン化列」や「無機化学：アルカリ金属」で学ぶ内容です。超基本問題です。



イ 【基本】化学基礎の「同素体」の内容です。超基本問題です。

《正答例》「同素体はS・C・O・Pで掘れ」ですから、Cを除く次の3種類の元素の中から1組を解答すればよいですね。

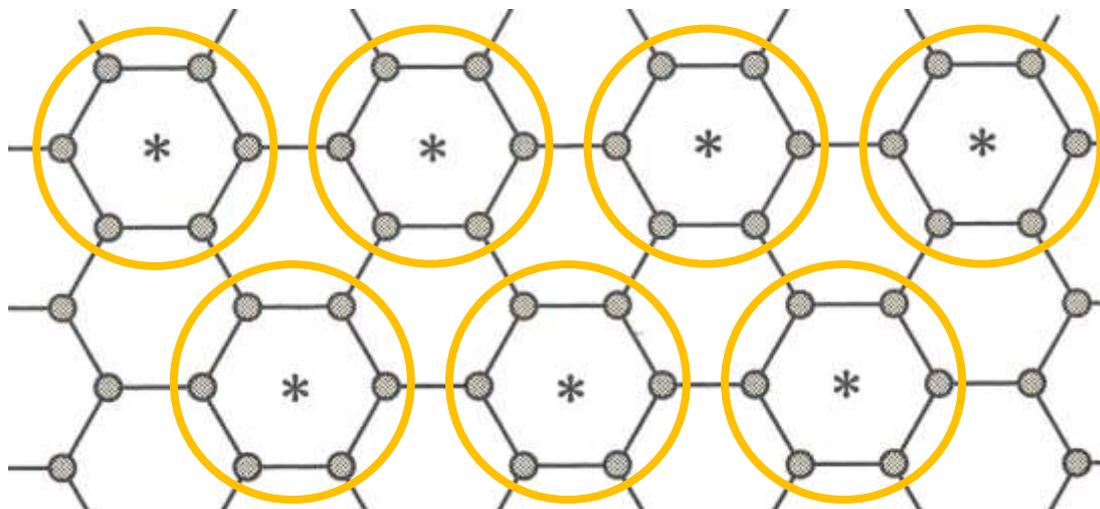
(S) : 斜方硫黄と単斜硫黄 (とゴム状硫黄)

(O) : 酸素とオゾン

(P) : 黄リンと赤リン

ウ 【基本：思考力】 炭素：リチウム = 6 : 1 …… (答)

問題の図から繰り返し単位を探し(下図参照)、炭素とリチウムの個数の比を数えると、炭素6個あたりにリチウムが1個配置されていることがわかります。



エ 【基本：思考力】電気分解の法則をはじめとする量的な関係を理解していれば容易に解ける問題です。

ウより、化合物Xの組成式はLiC₆ (=78.9)です。ここで、求める時間をt[s]とすると、負極のイオン反応式より、LiC₆の質量とLi⁺の物質質量(mol)について、次のような比例関係が成立します。

$$\begin{aligned} & \underline{\text{LiC}_6} \rightarrow 6\text{C} + \underline{\text{Li}^+} + \text{e}^- \\ & \text{LiC}_6 \text{ の質量} \quad : \quad \text{Li}^+ \text{ の物質質量} \\ & \left[\begin{array}{l} 0.60 \text{ [g]} \quad : \quad (20 \times 10^{-3} \text{ t}) / 9.65 \times 10^4 \text{ [mol]} \\ = 78.9 \text{ [g]} \quad : \quad 1 \text{ [mol]} \end{array} \right] \\ & \therefore t = 3.66 \times 10^4 \approx \underline{3.7 \times 10^4 \text{ [s]}} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

(中には、化学初心者の人もいるでしょうから、ここで、この問題を解くために必要な知識を一応確認しておきます。忘れていたという人は、武器を持たずして戦場に向かおうとしていることを自覚し、この機会に身に付けましょう。)

【必要な知識の確認】

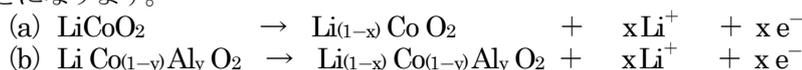
- 1 電気分解の法則：陰極または陽極で変化する物質の量は、流した電気量に比例する
- 2 1 [A (アンペア)] の電流が 1 [秒 (s)] 間流れたときの電気量が 1 [C (クーロン)] である。
つまり、[A] × [秒] = [C] (電流の大きさ [A] × 流した時間 [s] = 電気量 [C])
- 3 電子 1 [mol] のもつ電気量 = 9.65×10^4 [C·mol⁻¹]
※ 1~3 などを使いながら、イオン反応式をもとに量的な関係を考えられるようにしましょう

オ 【難】 解説本では、問題の読解、立式、計算のいずれも非常に厄介であり、時間の限られた試験場で正答に至るのは現実的ではないと言っています。2010 年度の東大化学全体の中でも難しい方の問題でした。

【ポイント】 9.65×10^2 [C] と 4.2×10^{-3} [g] などをもどどのように使って立式するか！
未知数は x と y の 2 つなので、方程式を 2 本つくります。

【思考の前提条件】 考える際の前提となる条件 (手掛かり) を問題文から整理してみます。

- I 充電に用いた LiCoO₂ と LiCo_(1-y)Al_yO₂ は、ともに 1.96 [g] であった。
 - II 両方の正極の x が等しくなるように充電を停止した。
 - III LiCo_(1-y)Al_yO₂ を用いた正極に充電された電荷量は 9.65×10^2 [C] であった。
 - IV 充電後の LiCoO₂ と LiCo_(1-y)Al_yO₂ の重量の差は 4.2×10^{-3} [g] であった。
- ※ 扱う 2 つのイオン反応式は次の (a) と (b) です。ここで、II で確認したように、x は等しいということになります。



【思考の過程】

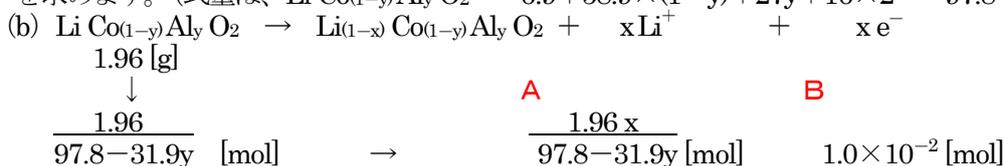
(i) 私がまず着目したのは、III です。電気量 (クーロン) から、流れた電子の物質量 (mol) がわかります。それをもとにしながら、イオン反応式を使って量的な関係を考え、II をもとに方程式を 1 本つくります。



上のイオン反応式において、Li⁺ と e⁻ の係数がともに x であること (II) から、LiCo_(1-y)Al_yO₂ から放出される Li⁺ の物質量 (mol) は、流れた電子の物質量に等しいことがわかります。(この内容を方程式にしようということです。) また、充電された電荷量が 9.65×10^2 [C] であったことから、その物質量は次のようになります。

$$\begin{aligned} & \frac{9.65 \times 10^2 \text{ [C]}}{9.65 \times 10^4 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}} \\ & = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]} \end{aligned}$$

次に、充電に用いた LiCo_(1-y)Al_yO₂ が 1.96 [g] であったこと (I) をもとに、放出された Li⁺ の物質量を求めます。(式量は、LiCo_(1-y)Al_yO₂ = 6.9 + 58.9 × (1-y) + 27y + 16 × 2 = 97.8 - 31.9y)



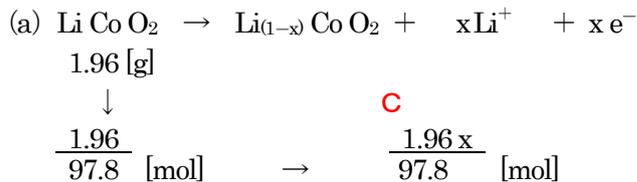
ここで、先ほど確認したように放出される Li⁺ の物質量 (mol) は、流れた電子の物質量に等しい、つまり A と B は等しくなるので、次の式が成立します。(これで方程式が 1 本できました。)

$$\begin{aligned} \text{放出される Li}^+ \text{ の物質量} &= \text{流れた電子の物質量} \\ \frac{1.96x}{97.8 - 31.9y} \text{ [mol]} &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]} \quad \dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

(ii) **IV**をもとに2本目の方程式を考えていきます。

IVをもとに考えを進める際のポイント・・・**IV**の文をそのまま生かして式を立てようとすると、式が複雑になり計算がたいへんになるであろうことが推測されます。そこで、「充電後の LiCoO_2 と $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ の重量の差は $4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$ であった。」を「放出された Li^+ の重量の差は $4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$ であった。」と読み替えて、それをもとに立式することになります。(ここが一つの肝ですね)

(i) の段階で、(b) の反応について、放出された Li^+ の重量を **A** のように表しました。同様に、(a) の反応についても表してみます。



IVをふまえてここまでをまとめると、

「放出された Li^+ の重量の差、つまり **A** と **C** の重量差が $4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$ である」となります。

次に、**A** と **C** の重量差を「**A - C**」と「**C - A**」のいずれで表すべきかを判断するため、**A** と **C** の大小関係について考えてみます。

原子量のより大きい **Co** をより小さい **Al** に置き換えた分だけ、 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ のモル質量 (式量) は小さくなります。したがって、それぞれを同じ質量用いた場合の物質質量 (mol) は、 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ の方が大きくなります。つまり、大小関係は **A > C** となるので、式は「**A - C**」で表すこととします。

(モル質量 (原子量・分子量・式量) が小 \Leftrightarrow 同質量であれば、物質質量 (mol) は大)

$$\mathbf{A} - \mathbf{C} = 4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$$

$$6.9 \times \left(\frac{1.96x}{97.8-31.9y} - \frac{1.96x}{97.8} \right) = 4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$$

ここで、この方程式に①式を代入すると、次のような式になります。

$$6.9 \times \left(1.0 \times 10^{-2} - \frac{1.96x}{97.8} \right) = 4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$$

これを解くと、 $x \doteq 0.468 \doteq \underline{0.47}$

これを①式に代入して解くと、 $y \doteq 0.190 \doteq \underline{0.19}$

【オの解答用紙記入例】

Li Co_(1-y)Al_yO₂の電極から放出されたLi⁺の物質量は、流れた電子の物質量に等しく

$$\frac{9.65 \times 10^2 [\text{C}]}{9.65 \times 10^4 [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]} = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

ここで、Li Co_(1-y)Al_yO₂の電極から放出されたLi⁺の物質量について、次式が成り立つ。

$$\frac{1.96x}{97.8-31.9y} [\text{mol}] = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol}] \quad \dots \textcircled{1}$$

また、充電後の2つの正極の重量の差が $4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$ であったことから次式が成り立つ。

$$6.9 \times \left(\frac{1.96x}{97.8-31.9y} - \frac{1.96x}{97.8} \right) = 4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$$

この式に $\textcircled{1}$ 式を代入すると、

$$6.9 \times \left(1.0 \times 10^{-2} - \frac{1.96x}{97.8} \right) = 4.2 \times 10^{-3} [\text{g}]$$

これを解いて、 $x = 0.47$ $y = 0.19$

難問とされたオも、与えられた条件をもとに論理的に思考しながら、段取りを踏んで考えれば理解できると思います。しかし、これを時間の限られた試験内で解き切るのはなかなかたいへんかもしれません。スピードが要求されますので、トレーニングが必要です。

最後に、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

- ① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。
- ② 設問で与えられた文章を読み解く力（読解力）が身に付いている。
※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など
- ③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

- ④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案のつくり方が身に付いている。
(解答用紙がレポート用紙のような様式なので。(設問毎の解答欄がない。))