

第80回二次電池第2部会を開催

平成28年8月31日、湯浅部会長（パナソニック（株））を議長に、第80回二次電池第2部会を開催した。冒頭でBAJ競争法コンプライアンス・ルールを遵守することを確認した後、淡路谷専務理事からの挨拶があり、続いて各委員会の代表から前回の部会以降からこれまでににおける間の活動報告がなされた。



1. 淡路谷専務理事挨拶

エネルギー貯蔵がビジネスになって、世界に広がる動きを感じている。またCebitへの出展の件については、各社での対応をお願いする。



2. 各委員会からの報告

各委員会より資料に沿って活動内容の説明がなされ、承認された。以下報告概要の項目番号は、報告資料に合わせてあり、欠番については省略している。

(1) 技術委員会

<リチウム二次分科会>

- ・電安法における技術基準としてJISを用いる方針であることを確認。
- ・IEC 62902（電池識別表示）：CD2に対し、日本コメント案を検討。

<ニカド・ニッケル水素分科会>

- ・IEC61951-1（ニカド）およびIEC61951-2（ニッケル水素）：対応するJIS C8705 およびJIS C8708の、改正すべき内容を比較表として取りまとめた。
- ・IEC62902（電池識別表示）：CD2の日本コメント案を検討。

<PSE WG>

- ・JIS C8712:2015が技術基準解釈の整合規格として採用されるよう活動中。
- ・電気火災の抑制方策に関する検討部会：継続参加は事務局対応とした。
- ・電気用品安全法の整合規格：リチウム二次分科会へ資料提供などを支援。

<LIB安全性技術WG>

- ・IEC/TR62660-4（強制内部短絡試験の代替試験）のセラミック釘挿試験は時期尚早であるとのJARIへの意見を継続。
- ・FTA（内部短絡）を完成。
- ・IEC62902 に対するJARIの要望を受け付けた。

<据置LIB分科会>

- ・IEC 63056（蓄電システム用Li 二次電池の安全）：12月のIEC会議で意見募集できるようCD原案の作成を進める。
- ・IEC62485-5（定置用LIB組電池の安全）への対応：無害化させる方針。
- ・JIS C8715-1（産業用Li二次電池の性能・表示規格）の改正：12月に原案作成分科会を開始させ改正作業を進める。

<LIB蓄電システム WG>

- ・蓄電池設備に関する認定の手引き：JEAより見直し依頼があり検討に着手。
- ・建築設備計画基準、建築設備設計基準：国交省より今後1.5年での見直し依頼あり。

<車載LIB-WG>

- ・IEC63057（自動車駆動用を除く電池の安全）：CD案は9～11月で検討。
- ・自動車駆動用を除く電池の性能：2nd NP案は提出済だが未回付。

<産業用ニッケル水素分科会>

- ・産業用ニッケル水素電池の性能規格および安全規格：アンブレラ規格として日韓共同のNP案を提出済み。（未回付）
- ・定置用ニッケル水素蓄電システム規格：日本は独自にアンブレラ規格整合させた日本案の作成に着手する。韓国とは協議しつつ適宜対応する。

<108対応小委員会>

- ・EC62368-1（AV・IT・通信機器の安全要求）における電池関連の要求は、日本としては修正しない方向で対応。
- ・USBなどの通信と給電が一体化したI/Fの安全要求をIEC62368-3で規定しようとしているが停滞中。

(2) 国際電池規格委員会

(1) IEC規格 SC21A

Plenary会議およびWG会議が12月5-8日にフランクフルトで開催予定。

- ① WG1 IEC60623 Ed5（制御弁付角形ニカド単電池）改訂：FDIS回付待ち。産業用NiMH（単電池・組電池）の性能規格および安全規格：NWIP原案（2件）を提出済み。
- ② WG2 IEC61951-1 Ed4（ニカド電池規格）改定：FDIS回付待ち。IEC61951-2 Ed4（ニッケル水素電池規格）改定：FDIS回付待ち。
- ③ WG3 IEC61960-3 Ed1（ポータブル機器用リチウム二次電池性能・表示規格）：FDIS回付待ち。IEC61960-4 Ed1（コイン形リチウム二次電池性能・表示規格）：CD 原案提出済み。回付待ち。
- ④ WG4 IEC62133-1（ポータブル機器用Ni系二

次電池の安全規格) : FDIS回付待ち。
IEC62133-2 (ポータブル機器用Li系二次電池の安全規格) : FDIS回付待ち。

- ⑤ WG5 IEC62619 (産業用Li二次電池の安全規格) : FDIS回付待ち。IEC..... (21A/603/RVN) (自動車駆動用を除くLi二次電池の性能) : 2nd NP 原案提出済み。IEC63057 (自動車駆動用を除くLi二次電池の安全) : プロジェクト (PL: 日本) がスタート。IEC63056 (蓄電システム用Li二次電池の安全) : プロジェクト (PL: 日本) がスタート。

(2) IEC規格 その他のTC

- ① TC21/WG9 IEC62902 (電池識別表示) : 2nd CD発行。
② TC21/WG10 IEC62485-5 (定置用LIB組電池の安全)、IEC62485-6 (駆動用LIB組電池の安全) : プロジェクト (PL: ドイツ) がスタート。
③ TC21/JWG69 IEC62660-3 (自動車用LIB電池の安全) : FDIS承認。IECTR62660-4 (強制内部短絡試験の代替試験) : DTR 承認。
④ TC35/JMT18 IEC62281 (リチウム電池の輸送の安全規格) Ed3 : CDV 承認。

(3) ANSI規格

コイン電池の誤飲防止のための表示および包装の内容がほぼ固まった。

(4) UL規格

新たにSubject 1974 を検討中との情報有り。

(5) 中国携帯機器用LIB安全規格

定置用のGB規格は2016年中原案完成が目標。

(6) インド強制登録制度

2017年8月31日までの延期の通知あり。

(7) ベトナムのリチウム二次電池規制

2017年4月1日に延期された。

(3) 普及促進委員会

《普及促進委員会》

- ・政府への要望書H28年度版の作成
9月上旬に経済産業省へ提出する。
- ・蓄電システムに対する補助制度の獲得
要望書提出時に再度意見交換を予定。
- ・現行制度に対する改善提案
予算概算要求が出たタイミングで実施予定。

《大形カスタムWG》

- ・政府への要望書の改訂対応
- ・風力発電推進市町村全国協議会との意見交換、ブレゼン等を計画中。

《法規WG》

- ・蓄電池システムのコスト低減に繋がる法規制緩和に関するヒアリングに対応。
- ・政府への要望書の改訂対応、消防法の適正化の見直しを実施。
- ・経済産業省と法規制緩和に関する意見交換を実施。

《広報WG》

- ・家製協発行「スマートマスター資格制度」のテキスト原稿の見直し。

(4) 国際電池輸送委員会

(1) ICAO関連 SAE-G27 第2回 原案作成チーム会議 (6/13~17 米国 アトランティックシティ)

新包装基準原案について、下記の2つのポイントを中心に議論を行なったが合意に至らず、継続審議となった。

- a) 外部からの燃焼 (External fire) による試験基準について
- b) 熱暴走時の燃焼ガス (着火性と爆発性) について

(2) 第49回 国連危険物輸送専門家小委員会 会議 (6/27~7/5 スイス ジュネーヴ)

審議の結果、規制強化 1 件、規制緩和 1 件が採択された。

- 1) 機器の定義 (規制強化)
このequipmentの定義により充電器は、機器に該当しない。
- 2) 小型組電池のサイクル試験のサイクル数減 (規制緩和)
サイクル数を50サイクル→25サイクルへ減らすことが採択された。

(5) PL委員会

これまでの活動報告

- (1) 電池の正しい使い方等に関する啓発資料の作成
『We LOVE DENCHI』の見直し、並びに「安全で正しい電池の使い方」について審議。

今後の活動予定

(2) 事故情報の収集

現状分析を実施し、今後の対応を検討。

(6) 広報総合委員会

(1) キャンペーン・PR関係

- ① みらいのでんちアイデアコンテスト：ポスター配布
- ② 「電池は正しく使いましょう」PR 7/1、8、15 毎日新聞に掲出
- ③ 手づくり電池教室：全国 37か所から応募があり、7月以降、順次対応中

(2) 情報発信

- ① でんちフェスタ用パネル：改訂済
- ② 『WE LOVE DENCHI』 『でんちミニ情報』：6月末発行
- ③ ホームページ：改訂内容の確認
- ④ 機関紙「でんち」：毎月発行

(3) 展示会・イベント

- ① でんちフェスタinかごしま：8/27（土）鹿児島市立科学館（鹿児島県）
- ② でんちフェスタ：11/12（土）日本科学未来館（東京都）

(7) 国際環境規制総合委員会

(1) 欧州

ドイツのエコ研究所は「自動車用バッテリーにおける鉛の使用は、現段階では避けることができない」との評価を報告書の中で示した。

(2) 北米

OSHA見解に対し、米国以外の関連工業会（EPBA, RECHARGE, EUROBAT, BAJ, ALPiBa, EFC）から6月30日付で、連名でレターを送付した。

(3) アジア・オセアニア地区

水俣条約 国内法制化動向：産業廃棄物の指定として、従来の「一定程度以上の水銀を含むもの」から「水銀を意図的に添加した全てのもの」に転換する案が出された。

中国版RoHS：マーキングへの対応については、組み込み電池は全て対象だが、単体で売られる電

池の扱いが不明であり、ここについては個社対応とする。

(4) 中南米

エクアドルの技術規格 RTE INEN 105 更新：ボタン電池を除く一次電池が対象であり、水銀とカドミニウムの含有許容値が定められているが、更新され、ボタン電池と二次電池も対象となる。

(8) 工場環境委員会

前回部会より活動がなく、報告なし。

(9) 再資源化委員会

① リサイクルマニュアル作成ガイドライン

第一版の内容完成。共同で作成したJEMAとともに経済産業省へ報告実施。

② 政府への要望書

定置用LIBリサイクルに関する要望書案を作成し、普及促進委員会に提出した。

③ 共同スキームに向けた取組み

- 1) 広域認定事前相談（環境省関東地方環境事務所）
- 2) 共同物流スキームの検討
- 3) ADF 採用可否の検討

3. JBRC報告

1. 会員状況

・5月20日現在：317法人

2. 回収・再資源化状況（H28年4月～H28年7月）

- (1) 回収量：前年同期比 116%（増加）
- (2) 再資源化率（Li-ion） 42%
- (3) Li-ion Co系構成比 70%

3. 主な回収強化活動

- (1) 回収拠点の登録拡大：新規257（4-7月）

4. JBRC活動のPR

- (1) 新聞・雑誌の紙面広告：子供向け情報紙「エコチル」に広告
- (2) インターネット広告：Yahoo、Googleでインターネット広告
- (3) 展示会・イベント出展：出展計画の3件/9件をスケジュール通り完了

将来の電池（6）

金属空気電池（一次電池）について

1. はじめに

正極活物質に空気中の酸素を用い、負極活物質に金属を用いる金属空気電池の中には、非常に高い理論質量エネルギー密度を持つものがあることから、大変期待されています。

金属空気電池には、一次電池と二次電池がありますが、ここでは一次電池について紹介します。

2. 金属空気電池の歴史

金属空気電池の歴史は古く、1907年にフランスで空気亜鉛電池が考案されました。日本でも1935年（昭和10年）に、古河電池（当時：古河電気工業）が販売を開始し、松下電池工業が1985年、東芝電池が1987年から生産を始めました。当時は、主として、電磁石式電話交換機、鉄道踏切警報機の軌道回路等に用いられていましたが、その後、次第に需要が無くなりました。現在、補聴器などに用いられているボタン形金属空気電池は、1970年代後半に米国のグールド社（後に電池部門はデュラセル社が買収）が、世界で初めて開発し、発売しました。（電池工業会ホームページより）

3. 金属空気電池の構造

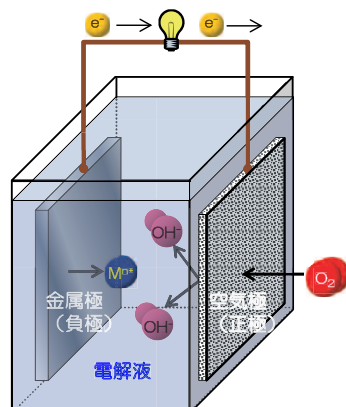
金属空気電池の正極は、空気中の酸素を取り入れて活物質にすることから、空気極と呼ばれています。

負極の金属極には、還元性の高いリチウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムなどの卑金属が活物質として良く用いられます。

電解液には、一般的にアルカリ水溶液が用いられますが、マグネシウム空気電池では塩水などの中性水溶液が用いられています。

ボタン形金属空気電池は、空気取り入れ口のシールを剥がして負荷と接続し使用します。また、電解液を注水する方式の金属空気電池もあります。

金属空気電池を負荷に接続すると、酸化性の高い酸素は正極の空気極の触媒層で還元反応を起こして水酸イオンになります。一方、金属活物質は負極の金属極で酸化反応を起こして金属イオンになります。



4. 金属空気電池の特長

金属空気電池は、正極活物質である酸素を空気中から取り入れるため、他の電池と比べて、理論質量エネルギー密度や容積エネルギー密度が格段に大きいことが特長です。また、負極活物質の金属に高容量、且つ、資源埋蔵量が豊富であり、環境に優しく安全性も高い金属を用いることにより、空気極の特長と併せて、高エネルギーと究極のエコロジー（環境負荷低減）の特長を兼ね備えた次世代電池を実現できる可能性もあります。

	金属空気電池の金属負極			
	リチウム	アルミニウム	亜鉛	マグネシウム
理論容量	3860 mAh/g	2980 mAh/g	820 mAh/g	2200 mAh/g
クラーク数	0.006	7.56(3位)	0.004	1.93(8位)
化学的安定性	×	○	○	△
採掘地域	塩湖	熱帯雨林地域	各地(鉱石)	各地(鉱石、海水)
その他	リチウムイオン電池に大量使用	精錬に電気エネルギー多く必要	補聴器用電池として実用化	熱エネルギーで精錬可能

5. 金属空気電池の課題

金属空気電池の金属極は活性な還元性の高い金属を用いるため、負荷と接続しなくても、自己放電反応が起き、放置中に電力を消費してしまいます。一方、放置中に表面皮膜が生成して自己放電が抑制されることもあります。これは放電の再開を阻害する要因となります。

また、放電反応による負極の体積増加や自己放電による水素ガス発生などで電池内部圧力が高まり、これに劣悪な環境要素などが加わると液漏れを起こす恐れがあるため、液漏れを起こさないような工夫が必要です。

6. 最近の取組み

従来、高強度難燃性のマグネシウム合金は主として、構造材用として研究されてきましたが、最近では、電池負極用に特化したマグネシウム合金が研究されています。また、廃棄やリサイクルが容易な紙製容器を用いた非常用マグネシウム空気電池も開発され、販売が開始されています。

今後、様々な課題解決が進み、金属空気電池は、さらに高エネルギーな究極のエコロジー（環境負荷低減）電池として発展していくでしょう。

（新種電池研究会）

将来の電池（7）

多価イオン電池について

1. はじめに

リチウムイオン電池の反応物質であるリチウムはイオン半径が小さく、電圧を高くすることができることから優れた電池材料として広く使われています。

マグネシウムやアルミニウムなどの多価イオンは以下の特長があり、一価であるリチウムイオン電池を超える材料の可能性を期待されています。

- ①1つのイオンで複数の電子をキャリアできる
- ②イオン半径が比較的小さい
- ③電圧を比較的高くできる
- ④豊富な資源量

	Li	Mg	Ca	Al
イオン価数	1	2	2	3
イオン半径	60pm	65pm	99pm	50pm
標準電極電位	-3.05V	-2.37V	-2.87V	-1.66V
比容量 (Ah/ℓ)	2056	3839	2077	8047
地殻中存在度	20ppm	2.33%	4.15%	8.23%

表1. 電池反応物質としての各イオンの比較

ここでは、特に研究の進んでいるマグネシウム電池を中心に多価イオン電池について紹介します。

2. 多価イオン電池の構成

リチウムイオン電池の負極は主にカーボン材料が使われていますが、多価イオンは溶媒と強く結びついているためにカーボン表面で脱溶媒和することができずカーボン材料を使うことができません。よって、正極はリチウムイオン電池と同様のインサージョン反応、負極は金属の溶解析出反応の金属二次電池が主に研究されています。

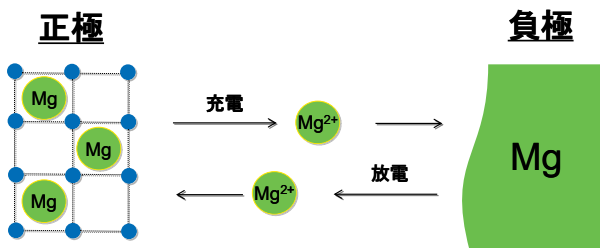


図1. 多価イオン電池の概念図

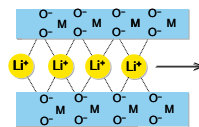
3. 多価イオン電池の課題

多価イオン電池は理論的にはリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度になる可能性があります、大きな課題があります。

・課題1: 適切な正極材料が無い

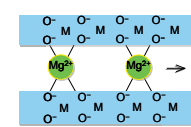
多価イオンは価数が大きい、つまりプラスの量が多いことが特長ですが、一方、陽性（電子を引き付ける力）が大きすぎるので、正極の化合物中の酸素などの陰性部分と結びつきが強く、拡散が遅いという課題があります。その制限のため、リチウムイオン電池を超える適切なインサージョン材料はほとんど見つかっていませんでした。

Liイオンの場合



酸素などの陰性部分と弱く結びつきながら拡散

Mgイオンの場合



陽性が大きく陰性部分との結びつきが強く拡散が遅い

図2. 正極内での拡散

・課題2: 正・負極で安定して反応できる電解液が無い

Mg金属は表面に不動態膜を形成するため、不動態膜を形成しない電解液はグリニャール試薬などの限られたものしかありませんでした。これらは耐酸化性が低く、安全性にも問題がありました。耐酸化性が低いと正極の電位で分解してしまうために正極では使えず、正極、負極の両方で安定して反応できる電解液が見つかっていませんでした。

4. 最近の取り組みについて

正極材料としてはポリアニリン系 (FeSiO_4) の材料で、300mAh/gを超える容量（既存のリチウムイオン電池の正極材料: 160mAh/g）が得られることが報告されています。また、酸素の代わりに電子陰性度の低いセレンを使った層状材料や結晶水を含むマンガン層状酸化物でMgの拡散性を高める方法なども研究されています。

電解液としてはエーテル系やスルホン系が負極でMg金属の溶解析出反応が高効率に進むことが報告されていますが、正極での反応にはまだ課題があります。また、Mgの NiO_2 などへのMgイオンの挿入・脱離反応を可能にし、耐酸化性も高い中温（160℃）のイオン液体が見つかっています。

5. まとめ

多価イオン電池はエネルギー密度でリチウムイオン電池を超える可能性があり、資源面でも魅力があります。大きな課題である正極材料と電解液の研究が中心に行われており、ポストリチウムイオン電池として期待される電池です。

（新種電池研究会）

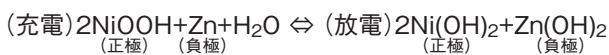
将来の電池（8）

1. はじめに

電解液がアルカリ水溶液からなるいわゆるアルカリ二次電池の種類としては、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池が広く知られていますが、その背後にはもっと多くの種類の電極の組合せの検討の歴史がありました。中には優れた点を持ちながら課題のために実用化の域に達していない電池も多く存在しますが、最新の技術開発によって課題を克服し、再び注目を集めているものも登場しています。今回はその一つの例としてニッケル亜鉛電池を紹介します。

2. ニッケル亜鉛電池とは

正極に水酸化ニッケル、電解液にアルカリ水溶液を用いる点はニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池と共通ですが、負極に亜鉛を用いる点が特徴です。反応式としては下記の通りです。



歴史は古く19世紀末から20世紀初頭にかけて基本的な組合せが発見・発明されており、後に電気自動車のためにニッケル鉄電池を発明したトーマス・エジソンもこの電池に関する特許を出願していたと聞けば、いかに歴史のある電池かお分かりになると思います。特長としては、亜鉛はカドミウムや水素吸蔵合金に比べて電極電位が低いため電圧が1.6Vと高く、そのためエネルギー密度が大きいこと、亜鉛は比較的安価な金属なので入手しやすいことなどが挙げられます。表1に類似の二次電池との比較を示します。

	ニッケルカドミウム	ニッケル水素	ニッケル亜鉛
正極活物質	水酸化ニッケル	水酸化ニッケル	水酸化ニッケル
負極活物質	カドミウム	水素吸蔵合金	亜鉛
電圧	1.2V	1.2V	1.6V
エネルギー密度	50Wh/kg	65Wh/kg	70Wh/kg
寿命	500以上	500-1000	200-300

表1 各種アルカリ二次電池の性能一覧

3. ニッケル亜鉛電池の課題

エネルギー密度とコストに優れたニッケル亜鉛電池ですが、大きな課題としてはサイクル寿命が短いことがあります。これは亜鉛負極の一部が放電状態において亜鉛酸イオン(Zn(OH)_4^{2-})として溶液中に溶解する性質を持つため、充放電の繰り返しの際に溶解と析出を繰り返し、デンドライトと呼ばれる針状の結晶を生成して、内部短絡を起こしてしまうことが原因の一つとされています。

また負極からの水素発生を防ぐために負極の導電体には真鍮またはステンレス、銅などの水素過電圧の大きい金属を使う必要があることや、上記亜鉛の溶解を見込んで正極に対して3~4倍の負極容量が必要なこと、他のアルカリ二次電池に比べて過充電への耐性が低いことから定電流-定電圧(CC-CV)充電が必要など取扱いに難しい部分もあり、ニッケル亜鉛電池は優れた長所がありながら、広く一般への実用化はなされていませんでした。

4. 最近の取り組みについて

この亜鉛デンドライトによる内部短絡を防ぐための試みが近年活発に行われています。一つの例として電荷キャリアであるOH⁻イオンを透過しつつ亜鉛酸イオンや亜鉛デンドライトをブロックするようなイオン伝導性フィルムをセパレータの一部に使用することで、サイクル寿命を1000サイクル以上に改善した事例が(株)日本触媒より報告^{*1}されています。

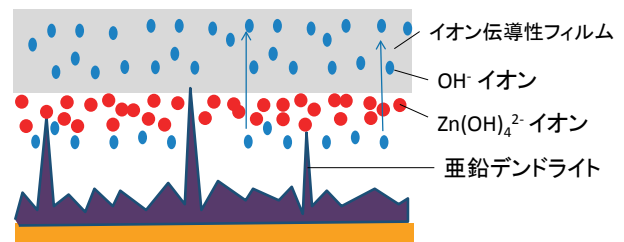


図1 イオン伝導性フィルムによる効果図

また日本ガイシ(株)では同様のデンドライト遮断性能を持つOH⁻イオン伝導性セラミックス製セパレータを使用した亜鉛二次電池の開発を進めており2017年の製品化を目指すとの発表を行っています^{*2}。このように実用化に向かって多くのメーカーが動き始めています。

5. まとめ

ニッケル亜鉛電池はエネルギー密度の高さ、材料の入手しやすさの他に、電解液が水溶液であるために発火の危険性が少ないなどの利点があり、寿命性能の改善により大きな用途が開ける可能性があります。もしかしたら将来、ニッケル亜鉛電池で動く電気自動車も生まれるかもしれません。

引用資料

- ^{*1}: (株)日本触媒発行、「イオン伝導性フィルム(開発品)」資料より
^{*2}: 日本ガイシ(株)発行、「2015年3月期決算説明会」資料より

(新種電池研究会)

リチウムイオンキャパシタについて

1. はじめに

電気二重層キャパシタは、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池等の二次電池に比べて、エネルギー密度は低いものの、高入出力特性、長寿命といった特長を持ち、その用途が拡大しています。今回は、この電気二重層キャパシタの特長を活かしつつ、エネルギー密度を向上させた蓄電デバイスとして、リチウムイオンキャパシタを紹介します。

2. リチウムイオンキャパシタとは

リチウムイオンキャパシタは、電気二重層キャパシタとリチウムイオン電池の両技術が融合されています。正極は電気二重層キャパシタ材料である活性炭を、負極にはリチウムイオン電池材料のグラファイト等を用い、その他は、有機電解液、セパレータ等で構成されています。正極反応は電解液中アニオンの活性炭への静電的脱着（電気二重層形成）により、負極反応はリチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元（電気化学反応）によって充放電します。

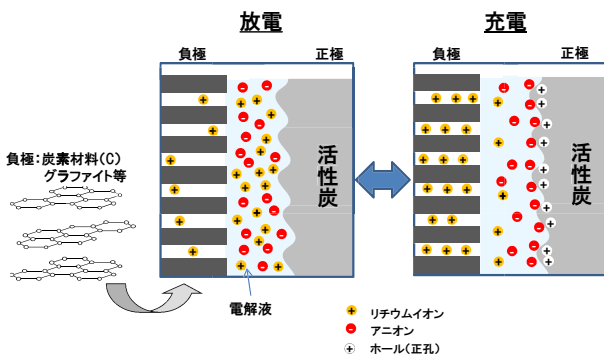


図1 リチウムイオンキャパシタの動作原理

そのため、放電特性は、リチウムイオン電池のような平坦性のある電圧形状ではなく、電気二重層キャパシタと同様に放電に伴って電圧が直線的に変化する形状となっています。

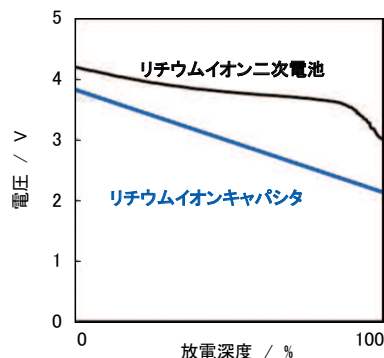


図2 放電特性の比較

3. リチウムイオンキャパシタの特長

デバイス性能は電気二重層キャパシタとリチウムイオン電池の両蓄電デバイスの良さを併せ持っています。

- ①入出力特性に優れ、電気二重層キャパシタの2～3倍のエネルギー密度を有します。負極にグラファイト等の炭素材料を使用することで、電気二重層キャパシタよりも作動電圧が高いことと（電気二重層キャパシタ：2.5～0V → リチウムイオンキャパシタ：3.8～2.2V）、容量が大きいことによるものです。
- ②サイクル特性が優れます（10万回以上）。正極が電気二重層キャパシタ材料であるため、イオンの吸脱着反応による容量劣化が少なく、電気二重層キャパシタと同等の長期サイクル性能を示します。
- ③使用可能温度範囲が広く（-25～85℃）、かつ自己放電が小さく、電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池よりも優れます。リチウムイオン電池に比べ低温での電圧低下が小さいこと、また、電気二重層キャパシタよりも正極電位が低く高温環境下での電解液の分解が抑制されることで、特性が向上します。

このような特長を持つことから、バックアップ電源、エネルギー回生、自然エネルギー発電のレベリング等の用途への利用が検討され、実用化が始まっています。

4. 課題と最近の取り組みについて

リチウムイオンキャパシタは、電気二重層キャパシタに対してエネルギー密度の優位性があるものの、リチウムイオン電池に比べて1/5～1/10程度のエネルギー密度と低く、高い入出力特性や優れたサイクル特性を維持しつつ、エネルギー密度の更なる向上が必要です。そのため、電気二重層キャパシタの正極材料及び電極の高容量化技術を適用しようとしています。さらには、ナノ粒子化した正負極電池材料の採用や、カーボンナノチューブ・ファイバーとのハイブリッド電極構造により、高容量化を進めています。

5. まとめ

リチウムイオンキャパシタは、電気二重層キャパシタとリチウムイオン二次電池の両技術を融合させた蓄電デバイスとして、実用化が始まりました。今後は、キャパシタや電池の両技術を適用することで、更なる高エネルギー密度化が期待できます。

（新種電池研究会）

将来の電池（10）

有機ラジカル電池について

1. はじめに

充電可能な二次電池は携帯電話をはじめ、電気自動車、蓄電システムなど、私たちの生活において欠かせないものとなっています。これらの二次電池の電極材料には、主に鉛、ニッケル、コバルトなど無機金属化合物が従来使われてきました。一方、軽さ、分子設計による多様な機能の付加を狙った、有機化合物も検討されています。ここでは有機化合物を電極材料に使用した電池として、有機ラジカル電池を紹介します。

2. 有機ラジカル電池とは

有機ラジカル電池とは、有機ラジカルポリマーと呼ばれる特殊なポリマーを利用して電気を貯める二次電池です。

有機ラジカルとは、通常は2つずつのペアで同じ軌道にある電子が、1つしかない状態（不対電子）となっている有機化合物のことです。普通は化学反応の途中で一時的に発生するものですが、中には長期間安定して存在する種類のものもあり、これが有機ラジカル電池に利用されます（図1）。

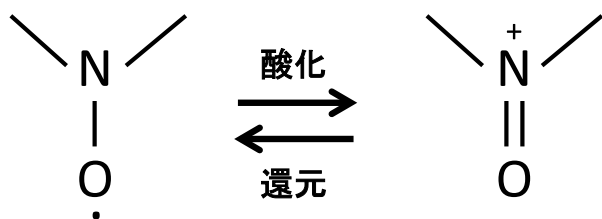


図1. 有機ラジカルの充放電反応

有機ラジカル電池には以下のような特長があります。

- (1) 反応速度が非常に高く、大電流充放電が可能。
- (2) 充放電で骨格の化学構造変化がなく、寿命が長い。

- (3) ポリマーであるため、薄型、軽量、柔軟な電池が製造可能。
- (4) 不必要な反応がないため、充放電効率が高い。
- (5) ポリマー中のラジカル数を増やすことにより、エネルギー密度を高められる。

3. 有機ラジカル電池の課題

安定な酸化還元反応を示す有機ラジカルとして図2に示すTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル）があります。しかしこの材料はそのままでは電解液へ溶解してしまい、電極材料としては使用できません。そこでこの分子を図3に示すようにポリマー化して溶けにくくしました。これがPTMA（ポリ（4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル））です。更に橋架構造を取り入れることにより、完全に不溶とすることができました。さらに炭素材料を加えることによって電気を流せるようになり、電極材料として利用できるようになりました。

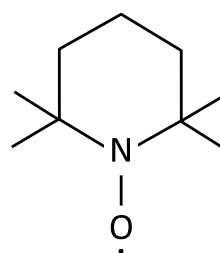


図2. TEMPO

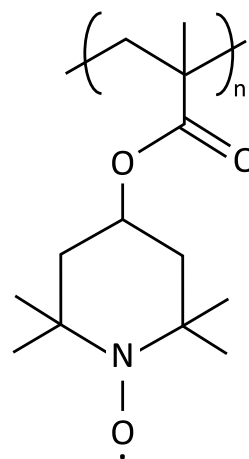


図3. PTMA

4. 最近の取り組みについて

有機ラジカルを有するポリマーの中には電解液を吸収し、ゲル状になる性質を持つものがあります。これらのポリマーと炭素繊維などを複合させると柔軟かつ強度を持ち合わせるようになり、薄型の有機ラジカル電池が製造できるようになります。これらの電池は曲げ伸ばしして使用することができます（図4）。



図4. 曲げ伸ばし可能な電池

放電特性の一例を図5に示します。放電電圧は約3.6Vで平坦な形状を示します。また、抵抗が低く、10C放電時でも80%以上の容量が取り出せます。

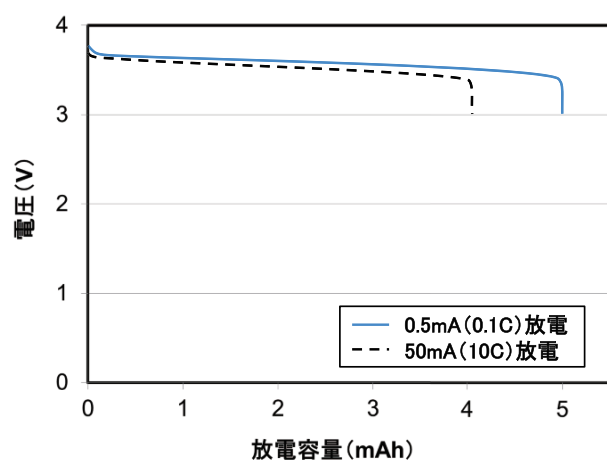


図5. 有機ラジカル電池の放電特性

5. まとめ

製品化までには材料の量産性・コストなどの課題が残っていますが、有機ラジカル電池は高出力、長寿命、薄型・柔軟性という特徴があり、ICカードなど小型デバイスに内蔵することにより、表示やセンサ機能をつけたり、自ら信号を発信したりできるようになります。またフレキシブルな電子ペーパーの電源としても活用が期待されています。

引用資料

- 1) K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa: Chem. Phys. Lett., 395, 351 (2002) .
- 2) 岩佐茂之, 安井基陽, 西 教徳, 中野嘉一郎: NEC技報 VOL.65 No.1 P97 (2012)

(新種電池研究会)

平成28年 8月度の電池工業会活動概要

部会	月度開催日	委員会・会議	主な審議、決定事項
特別会議、他	17日(水)	第201回 講習実施委員会	愛媛県・岩手県にて開催した蓄電池設備整備資格者講習の修了考査につき、可否を判定。
	25日(木)	国際環境規制総合委員会	地域別規制動向アップデート、プレゼン資料検討、施設見学計画。
	26日(金)	広報総合委員会	でんちフェスタ、HPの改訂、PRキャンペーン、他。
	27日(土)	でんちフェスタinかごしま	でんちフェスタinかごしまの開催。
二次電池部会	1日(月)	電気車鉛分科会	SBA G 0808 改正審議、他。
	1日(月)	据置鉛分科会	JIS C8704 改正審議、他。
	3日(水)	技術委員会	IEC規格審議、JIS規格改正審議。
	5日(金)	JIS D 5301ワーキンググループ	JIS D 5301 改正内容の審議。
	5日(金)	充電器分科会	分科会資料-09の改正審議、他。
	5日(金)	自動車鉛分科会	IEC規格審議、JIS規格改正審議。
	8日(月)	JIS C8704ワーキンググループ	JISC8704 改正審議。
	24日(水)	据置鉛分科会、JISC8704 合同委員会	JISC8704 改正審議。
	29日(月)	環境委員会	電池SDS作成内容の審議、他
二次電池第2部会	3日(水)	再資源化委員会	小形充電式電池の識別表示ガイドラインに関する審議。
	4日(木)	産業用ニッケル水素分科会	IEC原案検討。
	5日(金)	PL委員会	「電池の安全な取り扱い」の見直し。
	5日(金)	法規ワーキンググループ	蓄電システム普及促進のための法令検討。
	22日(月)	据置LIB分科会	IEC原案検討。
	24日(水)	技術委員会	技術全般に係る審議事項への対応。
	25日(木)	車載LIBワーキンググループ	非駆動用LIBのIEC規格策定。
	26日(金)	LIB安全性技術ワーキンググループ	内部短絡試験に関する対応審議。
	29日(月)	蓄電システムワーキンググループ	建築設備計画基準、建築設備設計基準の検討。
一次電池部会	4日(木)	リチウム小委員会	IEC62281Ed3のFDIS確認。リチウム電池輸送規制関係、他。
	5日(金)	規格小委員会	IEC60086シリーズの検討。JIS C 8500、JIS C 8515及びJIS C 8514改正審議、他。
	23日(火)	誤飲対策パッケージワーキンググループ	ガイドライン案の内容確認、策定スケジュール検討。
	24日(水)	誤飲対策セルワーキンググループ	各社での試験結果の共有、東京慈恵会医大での試験結果等の確認。
	25日(木)	環境対応委員会	情報提供に関するBAJ自主ガイドライン検討、他。
	29日(月)	消費者委員会	救急支援物資対応の検討、他。

5月度電池販売実績（経済産業省機械統計）

（2016年5月）

単位：数量—千個、金額—百万円（小数以下四捨五入の為、合計が合わないことがあります）

2011年1月より経済産業省の機械統計は「マンガン乾電池」を「その他の乾電池」に統合されました。

2011年1月より経済産業省の機械統計が「その他の鉛蓄電池」に「小形制御弁式」が含まれました。

2009年12月より経済産業省の機械統計が「その他のアルカリ蓄電池」に「完全密閉式」が含まれました。

「その他の鉛蓄電池」は「二輪自動車用」、「小形制御弁式」を含む。

（2011年～2012年は経済産業省機械統計の「酸化銀電池」は「その他の乾電池」を含む）

2012年より経済産業省の機械統計が「リチウムイオン蓄電池」は「車載用」が新設されました。

（2011年までの「リチウムイオン蓄電池」には「車載用」は含まれていません）

2013年より経済産業省の機械統計は「その他の乾電池」が削除されました。

	単 月				1月～当月累計			
	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比
全電池合計	334,516	56,596	106%	106%	1,749,025	340,247	105%	105%
一次電池計	207,334	7,102	102%	106%	1,047,696	37,220	103%	105%
酸化銀電池	62,447	1,051	87%	82%	303,341	5,252	93%	88%
アルカリ乾電池計	66,285	2,929	117%	121%	362,267	16,361	112%	117%
単 三	37,780	1,447	122%	126%	196,462	7,650	113%	118%
単 四	19,407	741	112%	115%	111,071	4,458	113%	123%
その他	9,098	741	113%	117%	54,734	4,253	105%	111%
リチウム電池	78,602	3,122	106%	105%	382,088	15,607	106%	101%
二次電池計	127,182	49,494	114%	107%	701,329	303,027	108%	104%
鉛電池計	1,965	10,245	99%	101%	12,557	71,419	99%	104%
自動車用	1,444	6,569	101%	100%	9,403	43,566	101%	105%
その他の鉛蓄電池	521	3,676	94%	103%	3,154	27,853	95%	103%
アルカリ蓄電池計	39,276	13,693	99%	111%	206,327	73,520	96%	100%
ニッケル水素	34,438	12,849	107%	115%	178,096	68,176	102%	103%
その他のアルカリ蓄電池	4,838	844	63%	72%	28,231	5,344	70%	72%
リチウムイオン蓄電池計	85,941	25,556	123%	107%	482,445	158,088	115%	107%
車載用	34,113	14,111	111%	104%	211,958	91,610	111%	107%
その他	51,828	11,445	132%	110%	270,487	66,478	118%	107%

5月度電池輸出入実績（財務省貿易統計）

（2016年5月）

単位：数量－千個、金額－百万円（小数以下四捨五入の為、合計が合わないことがあります）

2012年より二次電池の輸入項目「その他の二次」が「ニッケル水素」「リチウムイオン」「その他の二次」に分かれました。

2016年より一次電池の輸入項目「アルカリ」が「アルカリボタン」「アルカリその他」に分かれました。

	単 月				1月～当月累計			
	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比
全電池合計（輸 出）	188,409	32,995	101%	99%	997,458	185,892	109%	100%
一次電池計	88,188	2,386	90%	100%	447,689	11,973	103%	95%
マンガン	0	2	104%	131%	1	9	1%	41%
アルカリ	4,647	76	237%	221%	12,699	259	128%	98%
酸化銀	36,596	445	76%	75%	197,260	2,461	94%	86%
リチウム	46,928	1,794	99%	105%	237,356	9,023	109%	103%
空気亜鉛	0	0	—	—	322	4	239%	236%
その他の一次	18	68	213%	182%	52	216	62%	37%
二次電池計	100,221	30,610	113%	99%	549,769	173,920	114%	100%
鉛蓄電池	156	949	104%	100%	827	5,283	105%	103%
ニカド	2,581	197	42%	35%	15,689	1,348	56%	51%
ニッケル鉄	0	0	—	—	0	0	0%	0%
ニッケル水素	12,147	4,882	94%	113%	64,251	28,014	118%	109%
リチウムイオン	79,550	19,297	119%	108%	439,829	112,262	114%	114%
その他の二次	5,786	5,285	208%	71%	29,172	27,013	202%	65%
全電池合計（輸 入）	114,733	11,938	113%	101%	567,508	63,311	107%	108%
一次電池計	107,124	1,727	114%	94%	529,217	8,603	107%	90%
マンガン	14,857	160	132%	125%	70,759	753	136%	106%
アルカリボタン	2,368	19	—	—	16,518	138	—	—
アルカリその他	72,598	955	—	—	353,959	4,848	—	—
酸化銀	63	2	28%	26%	874	26	75%	75%
リチウム	11,505	413	104%	87%	57,306	2,159	92%	79%
空気亜鉛	5,732	85	146%	110%	29,695	457	130%	100%
その他の一次	1	93	3%	64%	106	222	158%	47%
二次電池計	7,610	10,211	110%	102%	38,291	54,708	107%	111%
鉛蓄電池	649	2,723	105%	113%	3,050	13,195	96%	98%
ニカド	112	133	87%	72%	521	725	83%	80%
ニッケル鉄	0	0	—	—	0	0	93%	60%
ニッケル水素	1,725	439	99%	105%	10,311	2,469	112%	100%
リチウムイオン	5,027	5,857	130%	98%	22,871	32,776	112%	120%
その他の二次	96	1,058	16%	107%	1,538	5,543	60%	107%

6月度電池販売実績（経済産業省機械統計）

（2016年6月）

単位：数量—千個、金額—百万円（小数以下四捨五入の為、合計が合わないことがあります）

2011年1月より経済産業省の機械統計は「マンガン乾電池」を「その他の乾電池」に統合されました。

2011年1月より経済産業省の機械統計が「その他の鉛蓄電池」に「小形制御弁式」が含まれました。

2009年12月より経済産業省の機械統計が「その他のアルカリ蓄電池」に「完全密閉式」が含まれました。

「その他の鉛蓄電池」は「二輪自動車用」、「小形制御弁式」を含む。

（2011年～2012年は経済産業省機械統計の「酸化銀電池」は「その他の乾電池」を含む）

2012年より経済産業省の機械統計が「リチウムイオン蓄電池」は「車載用」が新設されました。

（2011年までの「リチウムイオン蓄電池」には「車載用」は含まれていません）

2013年より経済産業省の機械統計は「その他の乾電池」が削除されました。

	単 月				1月～当月累計			
	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比
全電池合計	398,130	66,796	110%	104%	2,147,155	407,043	106%	104%
一次電池計	241,402	8,090	103%	98%	1,289,098	45,310	103%	104%
酸化銀電池	70,534	1,188	93%	88%	373,875	6,440	93%	88%
アルカリ乾電池計	81,493	3,544	96%	93%	443,760	19,905	108%	112%
単 三	46,297	1,671	105%	100%	242,759	9,321	111%	114%
単 四	23,821	931	82%	81%	134,892	5,389	106%	113%
その他	11,375	942	95%	95%	66,109	5,195	103%	108%
リチウム電池	89,375	3,358	123%	110%	471,463	18,965	109%	103%
二次電池計	156,728	58,706	122%	105%	858,057	361,733	111%	105%
鉛電池計	2,412	12,567	99%	98%	14,969	83,986	99%	103%
自動車用	1,792	8,077	98%	96%	11,195	51,643	101%	104%
その他の鉛蓄電池	620	4,490	102%	101%	3,774	32,343	96%	103%
アルカリ蓄電池計	44,574	15,244	99%	102%	250,901	88,764	97%	100%
ニッケル水素	40,307	14,340	109%	107%	218,403	82,516	104%	103%
その他のアルカリ蓄電池	4,267	904	53%	62%	32,498	6,248	67%	70%
リチウムイオン蓄電池計	109,742	30,895	135%	110%	592,187	188,983	118%	107%
車載用	53,307	18,512	157%	120%	265,265	110,122	118%	109%
その他	56,435	12,383	119%	98%	326,922	78,861	118%	105%

6月度電池輸出入実績（財務省貿易統計）

（2016年6月）

単位：数量－千個、金額－百万円（小数以下四捨五入の為、合計が合わないことがあります）

2012年より二次電池の輸入項目「その他の二次」が「ニッケル水素」「リチウムイオン」「その他の二次」に分かれました。

2016年より一次電池の輸入項目「アルカリ」が「アルカリボタン」「アルカリその他」に分かれました。

	単 月				1月～当月累計			
	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比	数量	金額	数量 前年比	金額 前年比
全電池合計（輸 出）	244,186	39,058	133%	107%	1,241,644	224,950	113%	101%
一次電池計	117,168	2,723	134%	111%	564,857	14,695	108%	98%
マンガン	0	2	0%	15%	1	11	1%	32%
アルカリ	8,645	123	313%	233%	21,345	382	168%	121%
酸化銀	51,103	592	120%	103%	248,362	3,053	99%	88%
リチウム	57,404	1,941	136%	109%	294,760	10,964	114%	104%
空気亜鉛	16	0	—	—	338	4	251%	255%
その他の一次	0	65	0%	190%	52	281	54%	46%
二次電池計	127,018	36,336	131%	106%	676,786	210,255	117%	101%
鉛蓄電池	173	1,103	90%	86%	999	6,386	102%	100%
ニカド	1,872	175	35%	34%	17,562	1,523	53%	48%
ニッケル鉄	0	0	—	—	0	0	0%	0%
ニッケル水素	15,797	5,300	134%	114%	80,048	33,314	121%	110%
リチウムイオン	102,337	23,106	133%	113%	542,166	135,369	117%	114%
その他の二次	6,839	6,650	247%	92%	36,011	33,663	209%	69%
全電池合計（輸 入）	114,873	12,213	99%	84%	682,381	75,524	106%	103%
一次電池計	107,706	1,803	99%	92%	636,923	10,406	106%	90%
マンガン	16,131	169	178%	130%	86,890	922	142%	109%
アルカリボタン	1,992	17	—	—	18,510	155	—	—
アルカリその他	73,404	1,001	—	—	427,362	5,849	—	—
酸化銀	448	11	117%	88%	1,322	37	85%	79%
リチウム	11,130	474	124%	110%	68,436	2,633	96%	83%
空気亜鉛	4,597	96	108%	112%	34,292	553	126%	102%
その他の一次	4	34	10%	57%	110	257	107%	48%
二次電池計	7,167	10,411	91%	82%	45,459	65,119	104%	105%
鉛蓄電池	588	2,598	99%	102%	3,638	15,793	97%	99%
ニカド	44	146	35%	71%	565	871	75%	78%
ニッケル鉄	0	0	—	—	0	0	93%	60%
ニッケル水素	1,893	357	110%	73%	12,203	2,826	112%	95%
リチウムイオン	4,260	6,236	100%	79%	27,131	39,012	110%	111%
その他の二次	383	1,074	32%	72%	1,921	6,617	51%	100%