



日本触媒

「日本触媒のコア技術であるセパレータ、 及び亜鉛電池に関する技術開発」

株式会社日本触媒

コーポレート研究本部・研究センター

原田 弘子

目次

1. 会社紹介
2. なぜ亜鉛蓄電池なのか？
3. 二次電池化の課題と独自のパレータ技術による解決について
4. 日本触媒の取り組みについて
5. まとめ

会社紹介

会社名 株式会社日本触媒 NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

創業 1941年(昭和16年)8月21日

資本金 250億円

(2023年3月末)

売上収益 4,196億円(連結) 2,570億円(単独)

(2022年度)

※単独は売上高

従業員数 4,574名(連結) 2,443名(単独)

(2023年3月末)



姫路製造所

90万m²の敷地に広がる姫路製造所は、日本触媒の主力工場として、アクリル酸や高吸水性樹脂をはじめとした、多様な製品を生産しています。

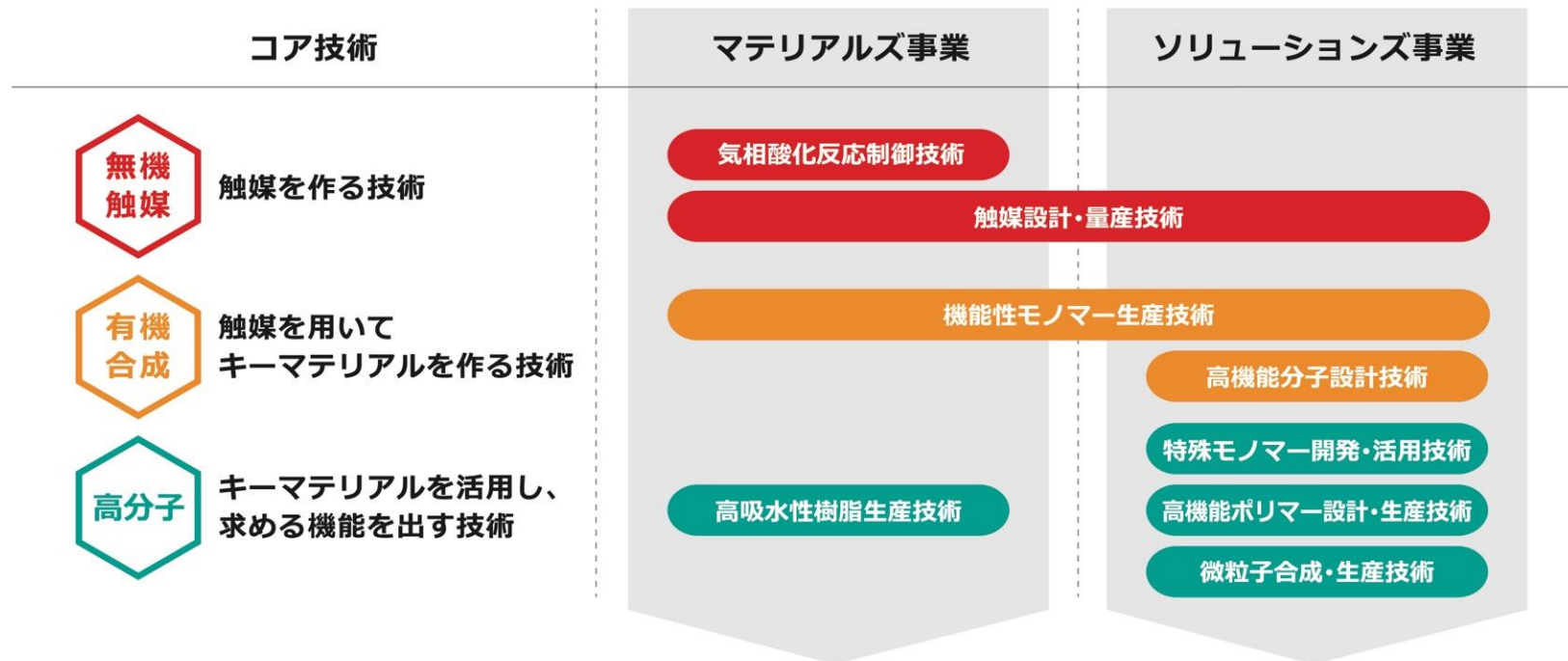


川崎製造所

1959年、国産技術で初めて酸化エチレンを企業化した川崎製造所(千鳥工場・浮島工場で構成)は、現在、国内最大級の酸化エチレン製造装置が稼働しており、酸化エチレンおよびその誘導品を生産しています。



3つのコア技術を軸に技術の融合・進化を繰り返し、付加価値の高い製品を創出





環境・
エネルギー

水

環境浄化

電池

水素



エレクトロニクス・
イメージング

半導体・通信

パッケージング・プリンティング

ディスプレイ



生活関連

生活消費財

インフラ・住宅

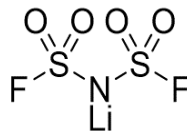
ライフサイエンス

環境・エネルギー分野を新たなターゲット市場の一つとして位置付け
コア技術である有機化学・無機化学・高分子化学をベースに
主に電解質/セパレータ材料を開発

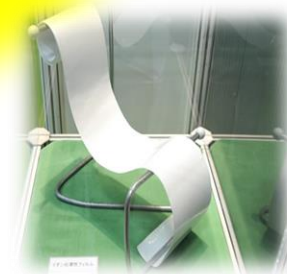
【燃料電池】
SOFC用電解質



【LIB】
LiFSI : 電解質



【セパレータ】
亜鉛電池用セパレータ
アルカリ水電解用セパレータ
(何れも開発品)



なぜ亜鉛蓄電池なのか？

出典：一般社団法人 電池工業会 HPより

電池の歴史	
1780	ガルバーニ(伊)、カエルの足から電池の原理を発見
1800	ボルタ(伊)、電池を発明
59	ブランデ(仏)、鉛蓄電池を発明
66	ルクランシェ(仏)、ルクランシェ電池を発明
87	屋井先蔵(日)、乾電池を発明
88	ヘレン(デンマーク)、乾電池を発明 ガスナー(独)、乾電池を発明
95	二代目島津源蔵、鉛蓄電池を試作
99	ニッケル・カドミウム蓄電池(ニカド電池)を発明
1900	ユングナー(スイス)、鉄蓄電池を発明
04	島津製作所が国産鉛蓄電池第一号を納入
55	水銀電池の国内生産を開始
64	高性能マンガン乾電池の国内生産を開始 ニカド電池の国内生産を開始 アルカリ乾電池の国内生産を開始
69	超高性能マンガン乾電池の国内生産を開始
70	小形制御弁式鉛蓄電池の国内生産を開始
73	リチウム二次電池の国内生産を開始
76	酸化銀電池の国内生産を開始
77	アルカリボタン電池の国内生産を開始
83	二輪車用・産業用制御弁式鉛蓄電池の国内生産を開始
86	空気亜鉛電池の国内生産を開始
90	ニッケル水素電池の国内生産を開始
91	国内でマンガン乾電池の水銀0使用化を開始 ニカド電池にリサイクルマーク表示を開始 リチウムイオン二次電池の国内生産を開始
92	国内でアルカリ乾電池の水銀0使用化を開始
93	国内で使用推奨期限の表示を開始
95	水銀電池の国内生産を中止
97	国内で小型充電式電池の回収を開始
2005	国内で酸化銀電池の水銀0使用化を開始
09	アイドリングストップ車用鉛蓄電池の国内生産を開始 国内でアルカリボタン電池の水銀0使用化を開始

電池豆知識

ボルタ電池

イタリアの物理学者ボルタは、銅・亜鉛またはわずかなどの金属・食塩水を使ったボルタの電堆(右写真)を改良し、1800年に「ボルタ電池」を作ることになりました。電圧の単位「ボルト」は彼の名前からとったものです。ただ「ボルタ電池」には液体(硫酸)が使われていたため、こぼれないように持ち運ぶのが大変でした。



23

電池豆知識

屋井乾電池

ボルタ電池で使われていた液体をゲル状にしたのが「ルクランシェ電池」です。その後日本の屋井先蔵やドイツのガスナーが、液体を石こうで固めて持ち歩いてもこぼれない電池を発明しました。これらは液体の電池に対し、乾いた電池「乾電池」と呼ばれるようになりました。



24

1800年にボルタが亜鉛を使用した電池を発明
現在の乾電池(一次電池)の仕組みは1866年に発明されている
⇒亜鉛電池は100年以上前から使用されている

【乾電池として広く普及】

マンガン

亜鉛

【ボタン電池として広く普及】

銀

亜鉛

空気(酸素)

亜鉛

亜鉛

- ・ 資源的に豊富
- ・ 低毒性
- ・ 電池材料としての実績

環境や人体への影響と蓄電性能を最も両立できる構成として
亜鉛蓄電池に着目

水系で最も高い電極電位
高い反応性(大きな交換電流)

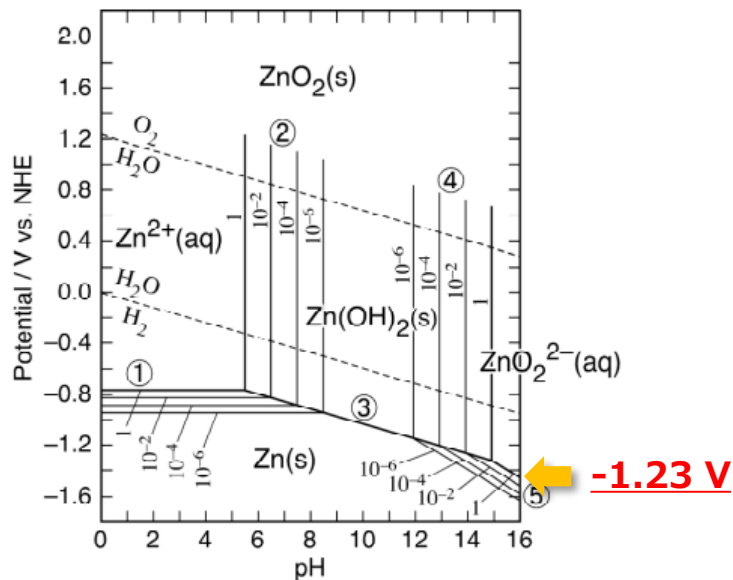


図1 Zn-H₂O系の電位-pH図 (温度: 25°C)

出典: 京都大学 邑瀬教授「電極の化学」より
<http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/documents/20061110.pdf>

非常に大きな理論容量

負極の放電反応



約820 mAh/gの理論容量

水系電池材料

PbO ₂	224 mAh/g
Ni(OH) ₂	289 mAh/g
Ag ₂ O	231 mAh/g
Cd	477 mAh/g

リチウムイオン電池材料

graphite	370 mAh/g
LCO	274 mAh/g

- ・ 入手性：生産量Liの約100倍
- ・ 安全性：低毒性
- ・ 大きな理論容量：鉛蓄電池の約4倍
- ・ 低い酸化還元電位：-1.2 V vs 標準水素電極



**安定な電気化学反応を保持しながら
いまだ二次電池化できていない物質**

一回使い切り

一次電池

マンガン
乾電池

* 1



アルカリ
乾電池

ニッケル系
乾電池

* 2



酸化銀
電池

リチウム
乾電池

* 3



充電可能

二次電池

ニカド
電池

* 4



ニッケル
水素電池

リチウムイオン
電池

鉛
蓄電池

* 5



*1、3、4

出典：Panasonic HPより

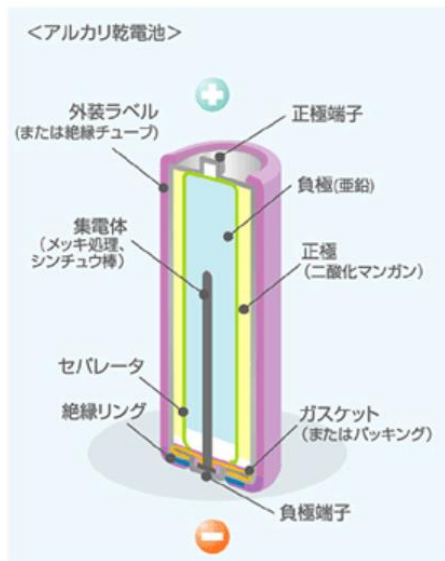
*2

出典：マクセル HPより

*5

出典：GSユアサ HPより

一次電池



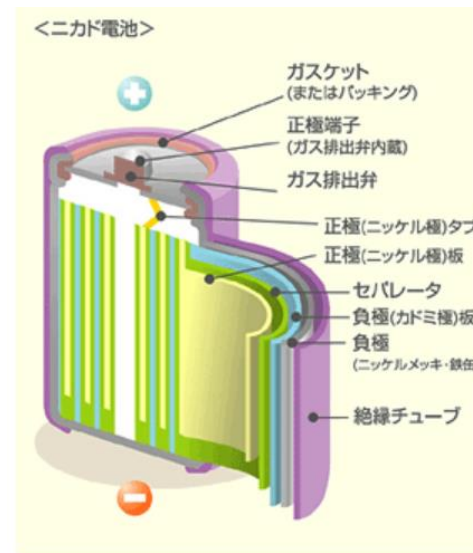
一次電池が電力を生じるために用いる化学反応は、**元の状態に戻ることができません**

そのため一次電池は充電できません！

充電すると液もれ、発熱、破裂、発火につながり危険です

二次電池

出典：TDK HPより



二次電池は

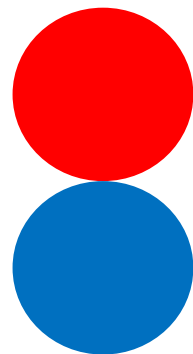
「放電した電池に電気エネルギーを与える = 充電すること」
で**元の状態に戻ることができる**

可逆性

初期状態

正極：酸化物
二酸化マンガン

負極：金属
亜鉛



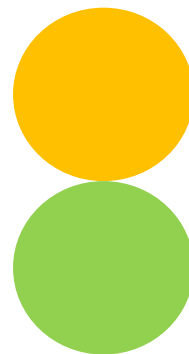
放電



放電状態

正極：還元状態
一酸化マンガン

負極：酸化状態
酸化亜鉛

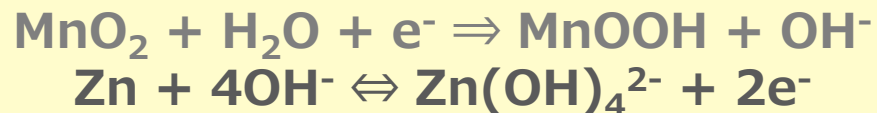


充電



一度放電した電池を充電して再度使えるためには、
正極と負極どちらも**充電によって初期状態に戻れる必要がある**

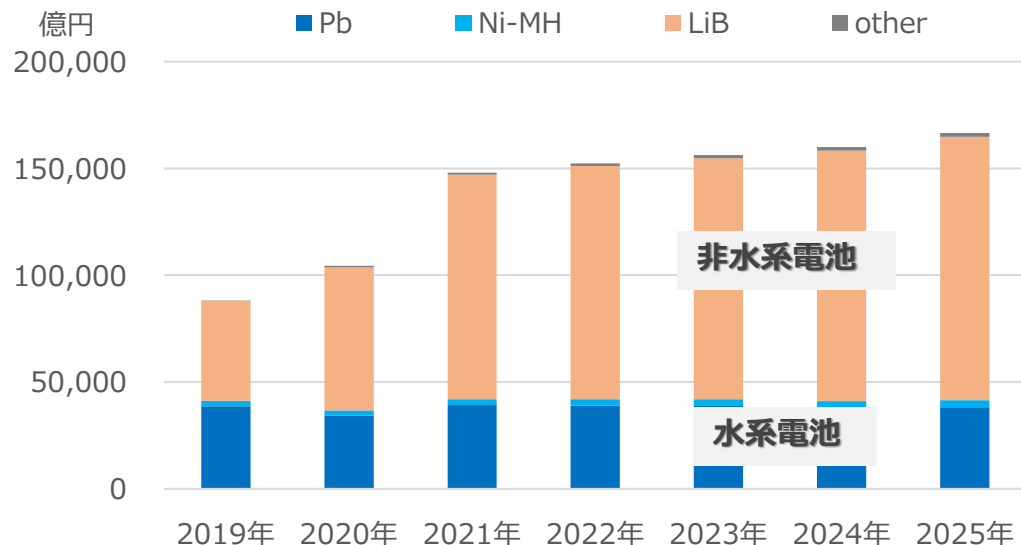
乾電池の場合



**一次電池のマンガンは
充電できない**

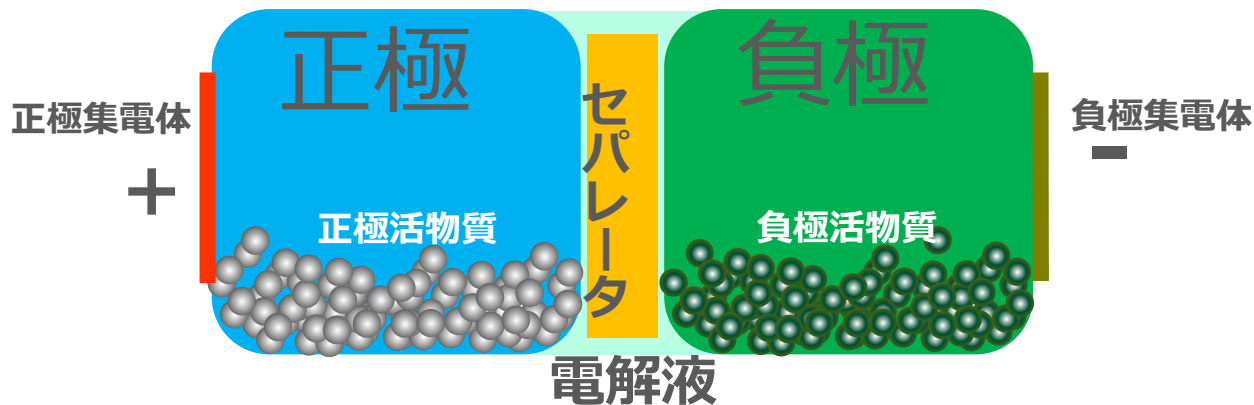
- 22年度、蓄電池市場は約15兆円。EV化により拡大する非水系電池(LiB)市場
- 今後も水系電池市場が共存し、市場規模4兆円の約92%を鉛蓄電池が占める
- **鉛蓄電池は有毒性、環境適合性に課題があり、規制対象の懸念**
- 安全性、入手性、大きな理論容量の観点から亜鉛二次電池に着目
- 近年では再エネの蓄電池として、欧米で検討が盛んに行われている

「二次電池の世界市場」



**亜鉛二次電池は
安全性、安定性、環境調和性から、
鉛蓄電池代替、再エネ蓄電用途に
期待されている**

二次電池化の課題と 独自のパレータ技術による解決について

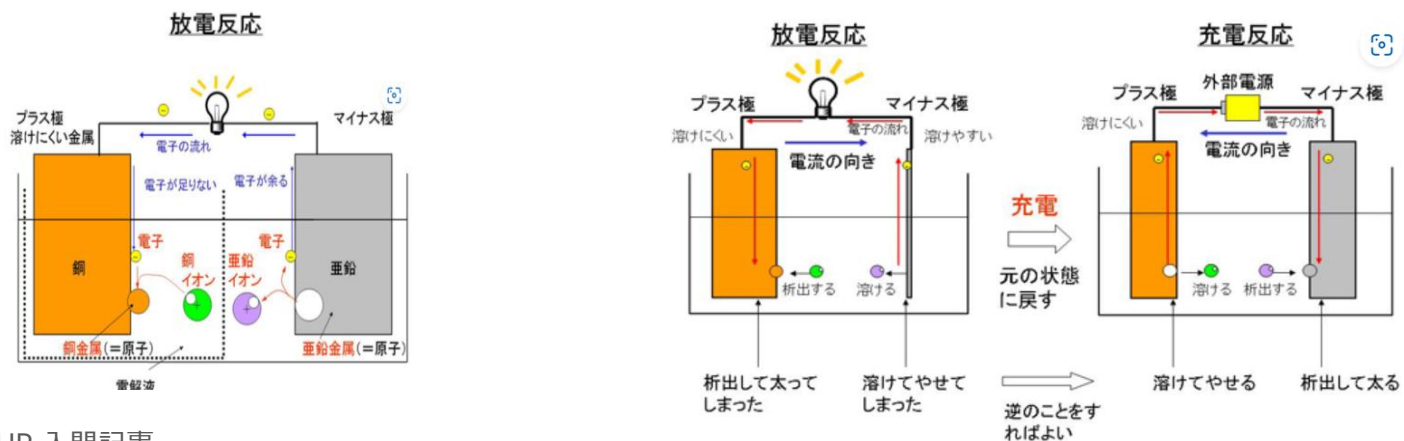


【電池用語解説】

- ・ セパレータ ⇒ 正極と負極を電氣的にショートさせないための絶縁体
電解液を保液し、イオンが通ることが重要
- ・ 活物質 ⇒ 反応を担う物質。たくさん入れるほど大容量
マンガン、ニッケル、リチウムなど材料によって容量が変わる
- ・ 集電体 ⇒ 活物質から電気を取り出すための金属
外装缶のものだったり、
金属箔や発泡体などを使う場合もある
- ・ 電解液 ⇒ 電解質を溶解させた液体

	電極材料	放電反応	充電反応
プラス極 (正極)	溶けにくい金属 ⇒電極電位が高い	イオンが金属になって析出 ⇒還元反応(電子を受ける)	金属が溶けてイオンになる ⇒酸化反応(電子を与える)
マイナス極 (負極)	溶けやすい金属 ⇒電極電位が低い	金属が溶けてイオンになる ⇒酸化反応(電子を与える)	イオンが金属になって析出 ⇒還元反応(電子を受ける)

「亜鉛と銅の金属を用いたダニエル電池の場合」



出典：EDN Japan HP 入門記事
電池の基本構成と充放電の原理から抜粋

(1) 充電時の課題

デンドライト(Znの針状結晶)成長

⇒内部短絡を誘発

(2) 放電時の課題

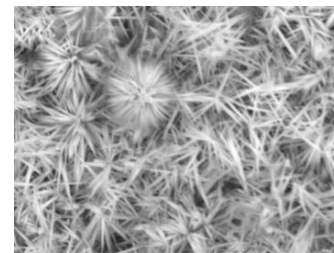
形態変化：サイクル経過と共に形状が変わる

⇒電流の集中を誘発

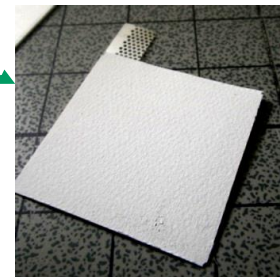
⇒デンドライト成長を加速

(3) 自己放電(水素発生反応)

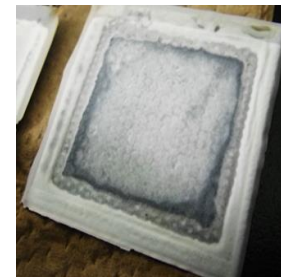
⇒効率低下、電力保持性能低下



亜鉛針状結晶 (デンドライト)



サイクル前



サイクル経過後

亜鉛電池は他の二次電池と比較し短寿命である要因は
(1)の影響が大きい

二次電池化の課題(1)とは

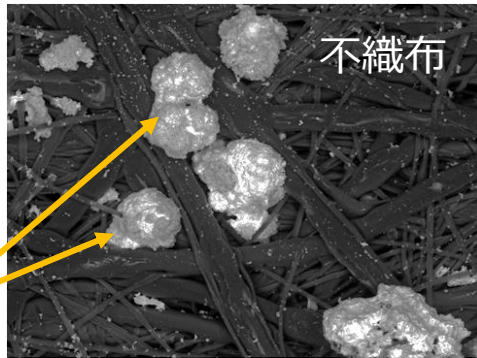
・充電時の課題⇒デンドライトの成長

亜鉛酸イオンを介して反応(電解液へ溶解する)

$$\text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^-$$
$$\text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$$

放電状態 ←————→ 充電状態

充電時に生成するZn金属がセパレータを貫通し短絡発生



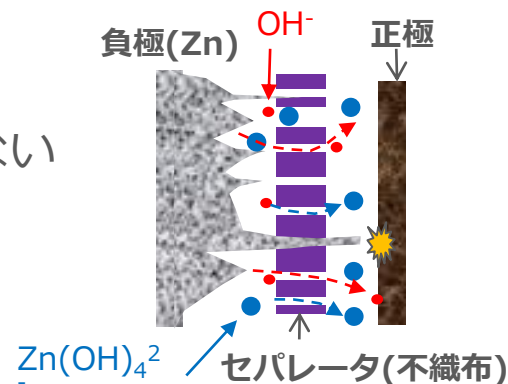
亜鉛

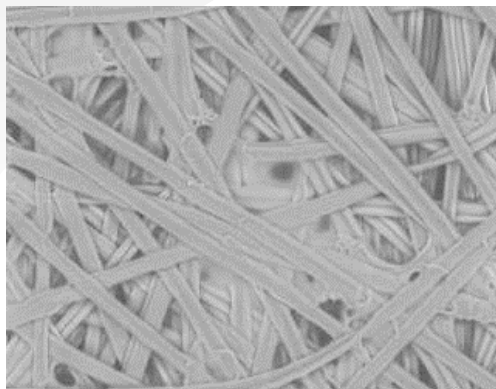
不織布

Miniscope 2013/01/22 14:43 HL D9.0 x400 200 um

一次電池はセパレータに不織布が使用されている
開口部を持ったセパレータはデンドライトを止められない
そのため負極と正極がつながってしまい短絡
だから一次電池利用に限定されてきた

セパレータの役割は重要！！！！





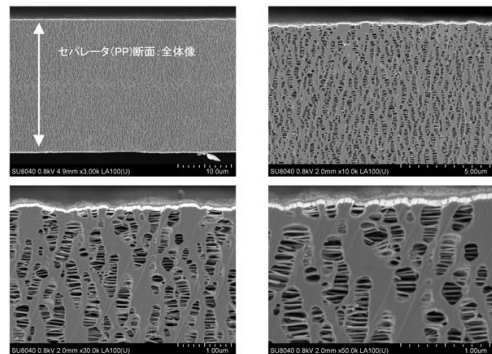
不織布系

ナイロン、PP等の繊維をシート状に加工
空隙が多く保液性とイオン伝導に優れる
但し、材料によっては別途親水処理が必要



ゲル系

セルロースなどをシート状に加工
水を吸って膨潤した状態で使われる
イオンの拡散を抑えることができるため、
正極・負極でイオンを留めておきたい時に有効



微多孔系

PP等のポリマーシートに微細な孔を作る
薄膜化がしやすいが、保液性は乏しい
亜鉛電池の検討によく使われている



セラミックセパレータ(日本ガイシ様セパレータ)

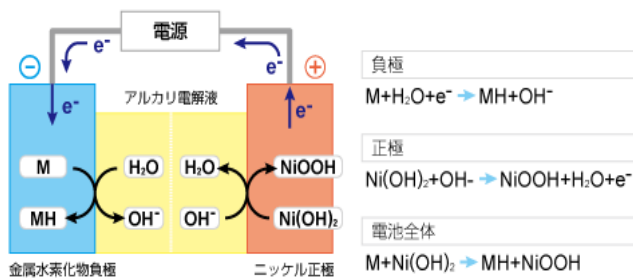
先程のご発表内容参照

図1. 冷却IP加工後の断面SEM写真

どのように選ばれるか？

電極の性能を最も引き出せるものという視点

ニッケル水素電池

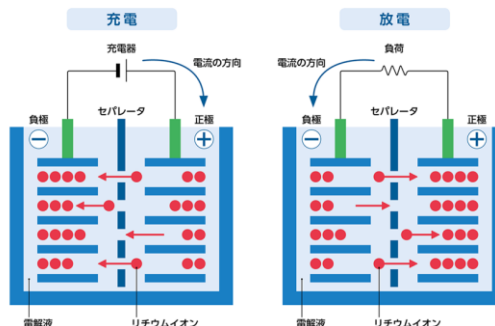


出典：川崎重工株式会社 HPより

充電-放電で水が増減する。
⇒空隙が多く、たくさん水が蓄えられる
満充電付近で酸素ガスが移動する
⇒空隙が多く、気泡が抜ける構造

親水化したPP/PE不織布が主流
厚みは100μm程度で保液性を確保

リチウムイオン電池 (LIB)

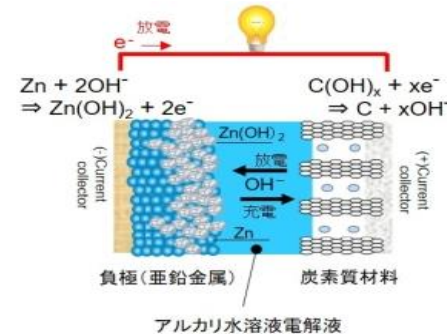


出典：村田製作所 HPより

リチウムイオンのみが移動
⇒保液性などはそれほど重要でない
非水系電解液はイオン伝導性が低い
⇒薄膜であることが重要

PP微多孔膜が主流
厚みは~20μm程度

亜鉛電池



出典：国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 HPより

多孔度(緻密性)
⇒デンドライトの成長を抑制
イオン伝導性(抵抗)
⇒電極全体で均一な反応を促進

LIB用PP微多孔膜を
親水化処理した膜が主流

- ① 多孔度(緻密性) & 保液性
- ② イオン伝導性(抵抗)
- ③ プロセスに耐える強度
+ 固有の特徴

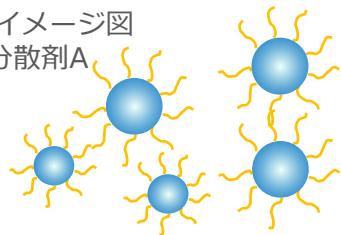
現状のセパレータ	メリット	デメリット
不織布	保液性が高い	デンドライト耐性低い
ゲル系(セロハンなど)	イオン制御が可能	ガス透過性がない
微多孔膜	低抵抗 薄膜(活物質を多く充填できる)	サイクル経過とともに 親水性が消失

**物性をクリアしたセパレータに置き換えれば
様々な種類の亜鉛電池を二次電池として使用できるのではないかと・・・**

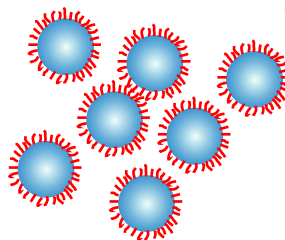
無機物の特徴(親水性)と有機物の特徴(柔軟性)を 兼ね備えたセパレータシートを開発

日本触媒の技術シーズ：自社で様々な分散剤を保有

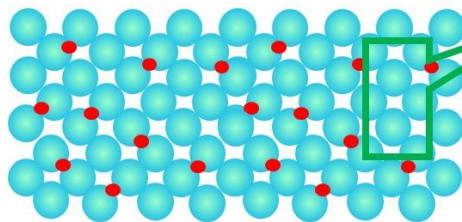
分散イメージ図
分散剤A



分散剤B

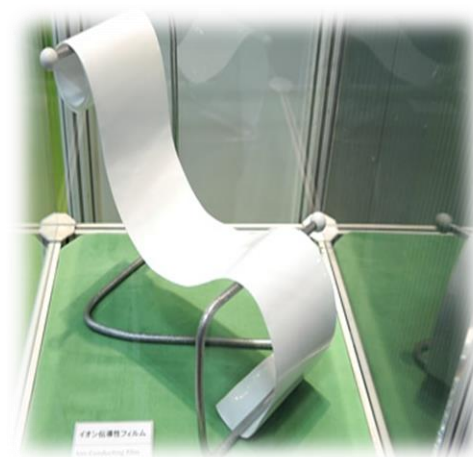
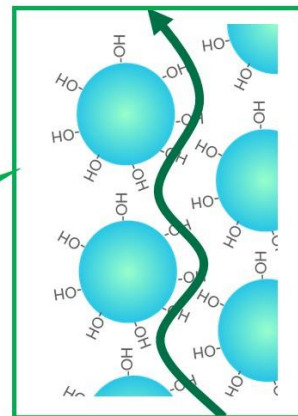


無機粒子とポリマー
による緻密膜を開発

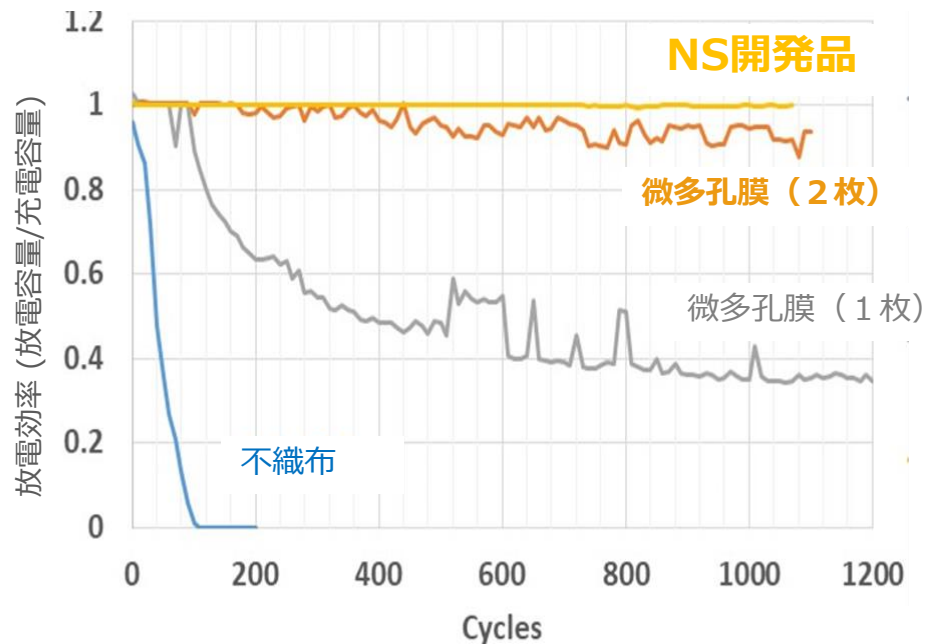
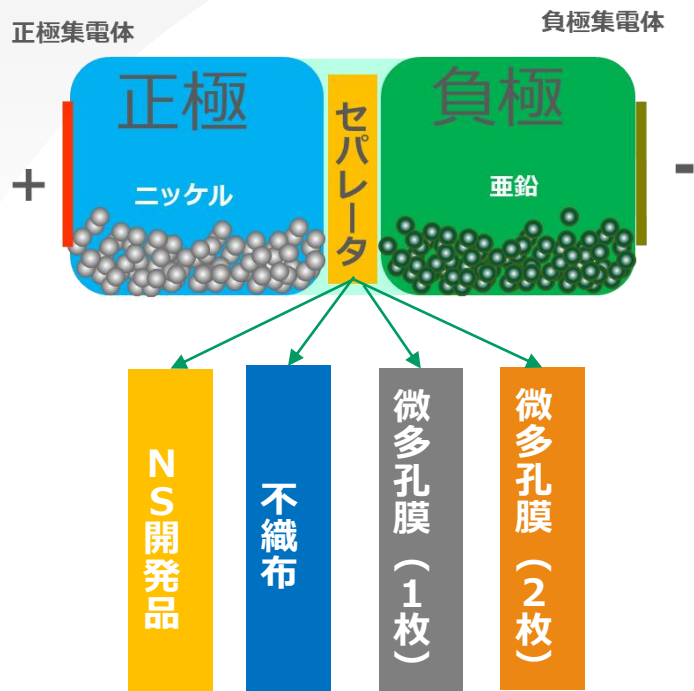


 : inorganic particles

 : polymer



2016年国際二次電池展
日本触媒出展



セパレータだけを変えて電池評価を実施




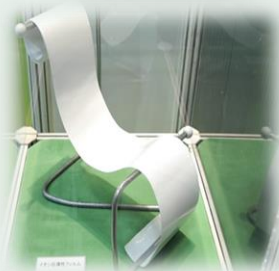
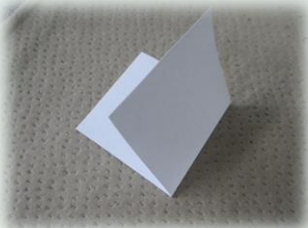

NS開発品：無機粒子/疎水性粒子の緻密構造により短絡耐性が向上

1日当たりの生産能力をこれまでの450倍、1800平方メートルへ
自動車に使用されている鉛蓄電池を基にした換算では500~1000台分に相当

2023.11.25
日経新聞に掲載

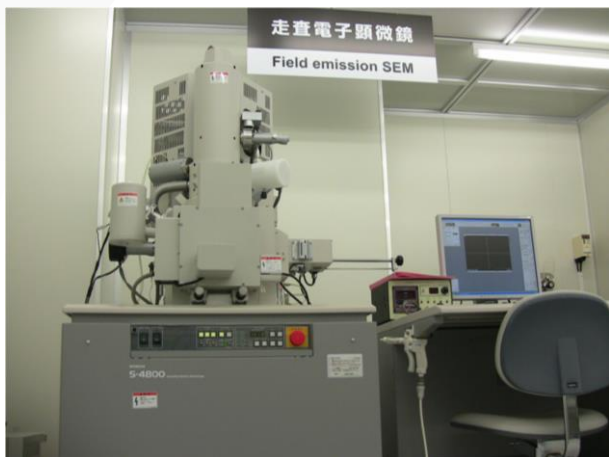


最大幅850mm
長さ数百mでの対応可能

	円筒電池	積層電池	ボタン電池
電池外観			
セパレータ形状	 <p>自動巻回機で 巻き取り可能</p>	 <p>折りたたんで 使用可能</p>	 <p>電池形状に合わせて 打ち抜き可能</p>

日本触媒の取り組みについて

走査電子顕微鏡*1



電池充放電装置



インピーダンス装置



* 1 出典：国立研究開発法人
物質材料研究機構 HPより

表面、断面の
電極観察、セパレータ観察

電池特性評価

電極抵抗、電池セル抵抗測定

Labセルでは原理確認に留まる ⇒実電池実証により訴求力の高い提案へつなげる

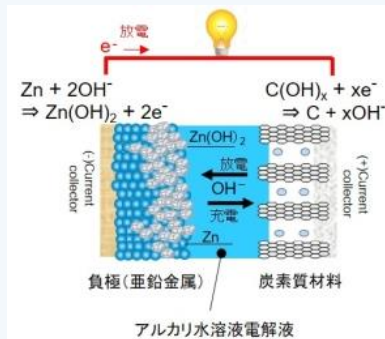
セル方式	アクリルセル	円筒形電池	積層電池
目的	セパレータ、電極など部材の原理検証	実電池としての性能実証 電池メーカーへの提案	
セル外観		 	

日本

オールジャパンプロジェクトとして 「亜鉛負極蓄電池」の開発を実施

NEDO 電気自動車用革新型蓄電池開発

- プロジェクト外責任者 京都大学 安部教授
- 事業費総額 115億円
- 実施期間 2021～2025 年度(5年間)



出典：国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 HPより

欧米・中国

ベンチャー企業による単独開発から コンソーシアム等による連携へ

欧州：R-Zinc (国際会議)

- ・ Sunergy Battery
- ・ Enersol Company
- ・ easyZinc

米国：Zinc Battery Initiative (コンソーシアム)

- ・ ZincFive
- ・ Zinc8
- ・ e-Zinc
- ・ Zelos Energy
- ・ URBAN ELECTRIC POWER
- ・ ENZINC
- ・ SALIENT ENERGY
- ・ Redflow
- ・ 日本触媒・・・

■ 製品規格など複数社が集まって議論するフェーズへ

■ 亜鉛二次電池市場形成に期待

■ 今期からZBIメンバーとなり最新の海外情報を収集

- ・国内外顧客でのセパレータ紹介
⇒社内評価手法の確立、顧客への改良品提案
- ・海外亜鉛電池メーカーへのアプローチ
⇒海外亜鉛電池メーカーにコンタクト(国際亜鉛協会入会、展示会に出展等)

講演会	詳細	展示会・ワークショップ	詳細
電気化学会第90回大会	2023年3月27～29日 諏訪東京理科大で検討した亜鉛二次電池の有効性実証とそのアピール、日本触媒で開発したセパレータのアピール	バッテリーショー ヨーロッパ 2023	23年5月23～25日、ドイツ、シュツットガルト 亜鉛電池用セパレータを出展
書籍『次世代二次電池の開発動向』 シーエムシー出版	2023年3月 公立諏訪東京理科大学 小川准教授、株式会社日本触媒 当社でも開発を続けてきたカーボン-亜鉛蓄電池の技術動向等について紹介	3rd IZABW 亜鉛電池ワークショップ	23年9月18～19日、ドイツ、ウルム ポスター発表実施
第63回電池討論会	2022年11月8日～10日 日本触媒で開発されたセパレータの紹介とその有効性のアピール	NAATBatt SODIUM-ZINC BATTERY WORKSHOP	2023年11月30日～12月1日、ヒューストン大学 亜鉛電池ワークショップ参加

自然エネルギー

エネルギー平準化 (風力発電等)

長時間バックアップ電源

ex) Mn-Zn/Ni-Zn/Air-Zn

産業機器

エネルギー回生 (建機・鉄道等)

ex) Mn-Zn/Ni-Zn

電源インフラ

長時間バックアップ電源

ex) Ni-Zn/Air-Zn

自動車

アイドリングストップ

ex) Mn-Zn/Ni-Zn



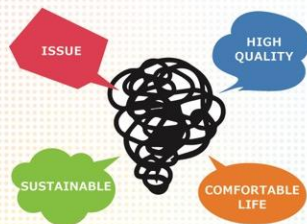
★LIBのみでは全世界の蓄電容量は圧倒的に不足

★「安全性」に着眼

⇒LIBとバッティングせず、既存電池では適用が難しかった分野や新ビジネスへの適用、もしくは既存電池との組み合わせにより「顧客の嬉しさ」を実現する 亜鉛電池の開発

日本触媒に 聞いてみよう！

毎日の暮らしを快適にしたいと願うとき、社会を豊かにしたいと望むとき、
私たち日本触媒を思い出してください。お悩みや想いをぶつけてください。
課題について対話を重ね、提案し続けることで、
製品の性能や品質向上に応え、実現困難なアイデアも商品化へと導きます。
化学の可能性に挑み、提案力を強化・進化させ続ける日本触媒に
どんなことでもご相談ください。



×



日本触媒

=



提案する化学。

化学の可能性は常に無限にある。
製品の性能や品質向上に応えたり、
実現困難だったアイデアを商品化に導くことも。
日本触媒は様々な企業と対話を重ね、
提案力を強化、進化していきます。
化学の可能性に挑み、
より多くのお客様にソリューションをお届けしていきます。

日本触媒 

ご清聴ありがとうございました

「亜鉛」の蓄エネルギー利用にご興味持たれましたら
ぜひ積極的な議論をさせて頂きたいと思っておりますので、
お気軽にお声がけください