Press Release

2008.10.30

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
独立行政法人森林総合研究所

改質未利用バイオマス成分による鉛蓄電池の性能改善
【産技助成 Vol.54】

自動車のバッテリーに使われる鉛蓄電池に、放電性能向上のため不可欠な添加物でありながら充電性能の低下を引き起こすリグニン(注1)を化学的に修飾することで充電性能の低下を大幅に改善する新規合成リグニンを開発した。

【新規発表事項】

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ技術開発機構）の産業技術研究助成事業（予算規模：約 50 億円）の一環として、独立行政法人森林総合研究所の主任研究員、久保智史は、リグニンを化学的に修飾することで鉛蓄電池の充電性能を向上させる新しい負極添加剤(注2)を開発しました。

今回新たに開発した負極添加剤を用いると、鉛蓄電池の充電容量が基礎評価では 1.6 倍に改善でき、この添加剤の開発により自動車用電池として不可欠である鉛電池の充電効率が改善でき、自動車の燃費向上につながります。

原料のリグリンは木材の主成分ですが、工業的には化学パルプ製造工程やリグノセルロース原料からのバイオエタノール生産工程における残渣として回収可能です。

また、リグニンはバイオマス産業で大量に副生される未利用資源であり、リグニンの高付加価値利用技術の開発によりバイオマス産業の競争力を高めることが可能です。

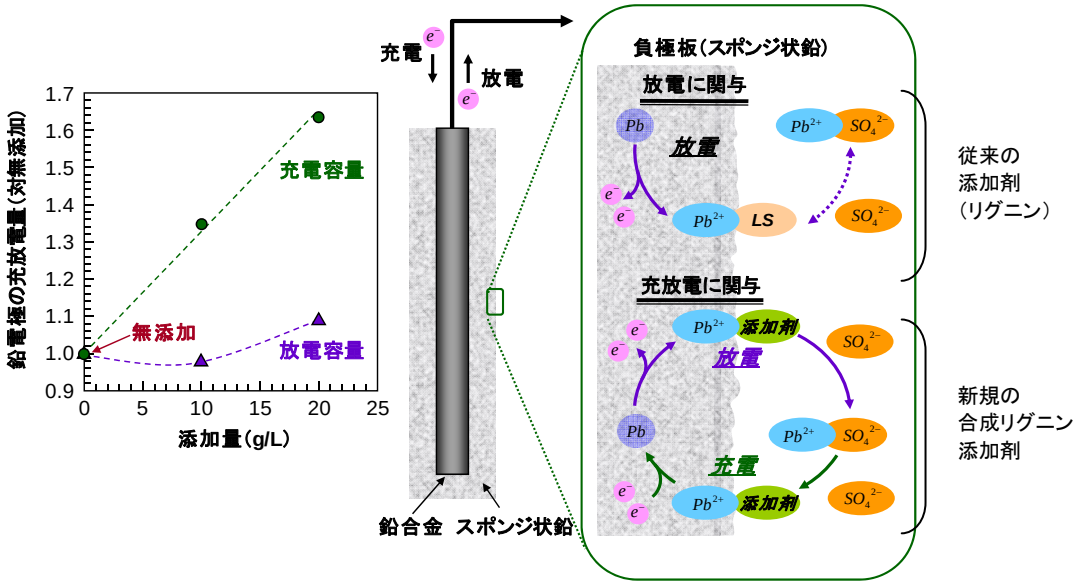


図1．鉛電極の充放電容量に対する四級アンモニウム塩添加量の影響(左)と負極表面での添加剤の役割（推定図）(右)

電極表面におけるリグニンの濃度、存在状態、鉛イオンの吸着能力とリグニンの添加により変化する鉛電極の電気化学反応

の関係から鉛電池中のリグニンの役割を図1のように推測した。すなわち、鉛イオンを強く吸着する添加剤は鉛電池の放電特性を強化するが、充電性能を強化する添加剤は鉛電極表面に高濃度で存在し、鉛イオン間に弱い相互作用を示す必要があると推測した。

この推測を満たす候補とした化合物群から、電極作製時の鉛ペーストの充填性を適正値に調製できる化合物として新規添加剤の開発を行った。ある種の四級アンモニウム塩を添加により、鉛電池が持つ優れた放電性能を損なうことなく、充電容量が改善できることが図 2 の通り、明らかになった。

(注 1)リグニン:リグノセルロースに含まれる天然芳香族高分子化合物。(木材の場合 20～35%)
(注 2)負極添加剤。本研究では四級アンモニア塩を部分構造に持つ化合物を用いている。

1. 研究成果概要

鉛蓄電池は構造が単純で環境低負荷型の電池ですが、充電性能が低い（充電受入性能が低い）という 2 次電池としては致命的な欠点を持っています。鉛蓄電池の充電性能が改善できれば、エンジン始動用としてだけでなく、低公害なモーターアシスト型ハイブリッド自動車用電池も含めた汎用 2 次電池として利用拡大が期待できます。

これまで鉛蓄電池の負極には木材の主成分であるリグニン（リグノスルホン酸）が添加されていました。リグニンは低温時の放電性能を向上させる効果があることから鉛蓄電池にとって不可欠な添加物ですが、リグニンの添加により鉛蓄電池の充電性能は低下します。そこで、充放電中に鉛蓄電池の負極上で起こる化学反応へのリグニンの影響を検討した結果、充電性能の低下を回避し、充電性能を改善できる新たなリグニン修飾剤を見出し、特許申請を行いました。現在、この修飾剤と化学結合させたリグニン（新規修飾・合成リグニン）を実用化するために、実電池に添加して効果を実証中です。

2. 競合技術への強み

1) 鉛蓄電池の性能改善

従来、鉛電池の長所である放電特性の改善を目的に添加剤の開発が行われてきましたが、本添加剤では少量の添加で大幅に充電容量を改善できます。充電容量改善により鉛電池のエネルギー効率改善に寄与します。

2) リサイクル可能

鉛電池はリサイクル法が確立されている材料で構成されており、安価な２次電池として世界的には最も多く生産されています。

3) 未利用資源の有効活用

グローバルな課題であるバイオマス由来の未利用資源の有効活用に道を拓く新たな技術として期待されます。エネルギー効率の改善とともに、カーボンニュートラルなバイオマス利用システムの構築により二酸化炭素排出の低減に寄与します。

	充電性能	コスト	環境負荷	安全性	エネルギー密度
(1)従来の添加剤を使用した鉛畜電池	△	◎	◎ 少ない	◎ 安全。発火等の危険性は無し。	△
(2)本研究の添加剤を使用した鉛蓄電池	○ 基礎評価では(1)の約 1.6 倍と見込まれる。	◎ (1)よりわずかに高い程度。	◎ 少ない	◎ 安全。発火等の危険性は無し。	○ 基礎評価では(1)の約 1.6 倍と見込まれる。

表 1 蓄電池に係る従来技術と本技術との比較表

3. 今後の展望

現在、この研究で見出した化合物を負極に添加して行った実電池試験（低温急速放電性能、充電受入性能、繰り返し充放電試験等）から、従来のリグノスルホン酸添加に比べて、充電性能が改善できることが明らかになっています。初期的な性能評価は完了していますので、今後は繰り返し使用試験を行うことにより実用化を意識した試験を展開していく予定です。同時に実電池に展開した上で関連特許の取得も行っていきます。

技術開発は境界領域を切り開いていくことが重要ですから、異分野とも連携しながら電池に限定せず、リグニンを始めとするバイオマス資源活用技術の研究を進めていきたいと考えています。

4. 問い合わせ先

（1）技術内容について

《代表研究者名・所属機関・部署名・役職名》

久保 智史（独立行政法人森林総合研究所　バイオマス化学研究領域　主任研究員）

TEL:029-829-8134（同所 広報係）

e-mail: kubos@ffpri.affrc.go.jp

所属機関HP:http://www.ffpri.affrc.go.jp/index-j.html　森林総合研究所

（2）制度内容について

ＮＥＤＯ技術開発機構　研究開発推進部　若手研究グラントグループ

坂橋 信俊、松崎　肇、千田 和也

TEL：044-520-5174　FAX：044-520-5178

個別事業HP：産業技術研究助成事業（若手研究グラント）

5. 参考

成果プレスダイジェスト:森林総合研究所主任研究員　久保 智史

（次ページをご覧ください）

自動車のバッテリーに使われる鉛蓄電池に不可欠な添加物でありながら充電性能の低下を引き起こすリグニン(注1)を化学的に改質することで充電性能の低下を大幅に改善する新規合成リグニンを開発した

リグニンを化学的に修飾することで、鉛蓄電池の充電性能を向上させる新しい負極添加剤（注2）を開発しました。原料のリグリンは木材の主成分ですが、工業的には化学パルプ製造工程や、リグノセルロース原料からのバイオエタノール生産工程における残渣として回収可能です。

- 新たに開発した負極添加剤を用いると、鉛蓄電池の充電容量が基礎評価では1.6倍に改善できます。この添加剤の開発により、自動車用電池として不可欠である鉛電池の充電効率が改善でき、自動車の燃費向上につながります。
- リグニンはバイオマス産業で大量に副生される未利用資源です。リグニンの高付加価値利用技術の開発により、バイオマス産業の競争力を高めることができます。

競合技術への強み

	充電性能	コスト	環境負荷	安全性	エネルギー密度
(1) 従来の添加材を使用した鉛蓄電池	△	◎	◎ 少ない	◎ 安全。発火等の危険性は無し。	△
(2) 本研究の添加剤を使用した鉛蓄電池	○ 基礎評価では(1)の約1.6倍と見込まれる。	◎ (1)よりわずかに高い程度。	◎ 少ない	◎ 安全。発火等の危険性は無し。	○ 基礎評価では(1)の約1.6倍と見込まれる。

▲蓄電池に係る従来技術と本技術との比較表

①鉛蓄電池の性能改善：従来、鉛電池の長所である放電特性の改善を目的に添加剤の開発が行われてきましたが、本添加剤では、少量の添加で充電容量を改善できます。
②エコ電池：鉛電池は、リサイクル法が確立されている材料で構成されており、安価な２次電池として世界的には最も多く生産されています。充電容量改善により鉛電池のエネルギー効率改善に寄与します。
③未利用資源の有効活用：グローバルな課題であるバイオマス由来の未利用資源の有効活用に道を拓く新たな技術として期待されます。エネルギー効率の改善とともに、カーボンニュートラルなバイオマス利用システムの構築により二酸化炭素排出の低減に寄与します。

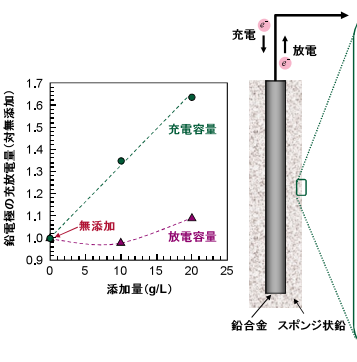
ここがポイント

鉛蓄電池は構造が単純で環境低負荷型の電池ですが、充電性能が低い（充電受入性能が低い）という2次電池としては致命的な欠点を持っています。鉛蓄電池の充電性能が改善できれば、エンジン始動用としてだけでなく、低公害なモーターアシスト型ハイブリッド自動車用電池も含めた汎用2次電池として利用拡大が期待できます。

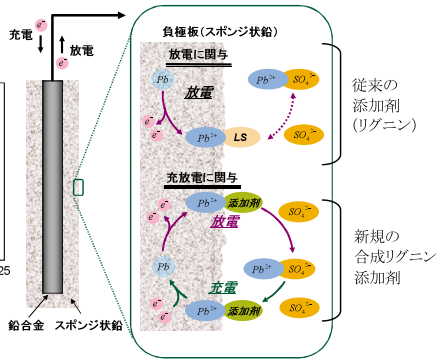
これまで鉛蓄電池の負極には木材の主成分であるリグニン（リグノスルホン酸）が添加されていました。リグニンは低温時の放電性能を向上させる効果があることから鉛蓄電池にとって不可欠な添加物ですが、リグニンの添加により鉛蓄電池の充電性能は低下します。そこで、充放電中に鉛蓄電池の負極上で起こる化学反応へのリグニンの影響を検討した結果、充電性能の低下を回避し、充電性能を改善できる新たなリグニン修飾剤を見出し、特許申請を行いました。現在、この修飾剤と化学結合させたリグニン（新規修飾・合成リグニン）を実用化するために、実電池に添加して効果を実証中です。

ブレイクスルーへの道のり

1998年秋：連携企業技術者が大阪大学を訪れ、共同で「原子間力顕微鏡を用いた溶液中での鉛電池の電極反応の“その場観察”」に着手する。これにより確立された手法をもとに、大阪大学の平井信充講師が平成13年第1回産業技術研究助成公募に応募し採択される。リグニン添加時の電極反応のその場観察により、リグニン添加効果に関する様々な知見を得る。一方、得られた成果を鉛電池性能改善につなげるため、リグニン構造の詳細な解析、およびリグニン構造が電極反応に及ぼす効果を解明する必要性を感じる。



▲図1．鉛電極の充放電容量に対する四級アンモニウム塩添加量の影響



▲図2．負極表面での添加剤の役割（推定図）

電極表面におけるリグニンの濃度、存在状態、鉛イオンの吸着能力とリグニンの添加により変化する鉛電極の電気化学反応の関係から鉛電池中のリグニンの役割を図1のように推測した。すなわち、鉛イオンを強く吸着する添加剤は鉛電池の放電特性を強化するが、充電性能を強化する添加剤は鉛電極表面に高濃度で存在し、鉛イオン間に弱い相互作用を示す必要があると推測した。
この推測を満たす候補とした化合物群から、電極作製時の鉛ペーストの充填性を適正値に調製できる化合物として新規添加剤の開発を行った。ある種の四級アンモニウム塩を添加により、鉛電池が持つ優れた放電性能を損なうことなく、充電容量が改善できることが図2の通り、明らかになった。

2001年秋：同連携企業から森林総合研究所へ、リグニン利用に関する技術相談があった。
2003年春：連携企業の紹介により、森林総合研究所木材化学研究グループと上記の平井講師が共同で、新規鉛電池添加リグニンについての研究を開始する。このとき、自動車の燃費向上と鉛電池のエネルギー効率を増加させるため、将来的なリグニン添加剤の安定供給も期待できる新しい添加リグニンの開発が必要であると痛感された。
2004年夏：研究結果からキノン系化合物が鉛電池の充電性能を大きく改善できる可能性があることを突き止める。一連の研究から同年冬に特許申請を行う。平成17年第1回産業技術研究助成公募に応募し採択。
2005年夏：7月よりキノン系化合物による鉛電池の充電性能改善試験に着手。
2006年秋：キノン系化合物に関する研究を進め、実電池試験までこぎつけたが、期待される添加効果は得られず当初の研究計画は白紙となった。それまでは主として電極で起こる化学反応の観点からリグニンの添加効果を検討していた。しかし実電池では、電極反応以外にもさまざまな因子がかかわっているため、考えを新たに基礎データの見直しを行う。実電池試験で明らかになった鉛ペーストの性状の問題と充放電性能改善をともに解決できる新規の化合物添加剤を開発し、特許申請を行った（12月）。
2007～2008年：得られた研究成果のうち、基礎研究（主に鉛電池中におけるリグニン作用メカニズムの詳細な調査）についてデータを補足しつつ、特許申請内容に抵触しない範囲で積極的な発表を行った。

■サクセス・キー

実験室で良好な結果を得たキノン系化合物は実電池試験で使えないことがわかり、一からの出直しとなりました。しかし、追い込まれた中で先入観を捨て、基本に立ち返って実験を重ねたことにより、新たな活路を見出すことができました。本プロジェクトでは、企業から紹介された異分野の研究者と出会ったことが、これらの成果を生む契機となりました。

■ネクスト・ストーリー

現在、この研究で見出した化合物を負極に添加して行った実電池試験（低温急速放電性能、充電受入性能、繰り返し充放電試験など）から、従来のリグノスルホン酸添加に比べて、充電性能が改善できることが明らかになっています。初期的な性能評価は完了していますので、今後は繰り返し使用試験を行うことにより実用化を意識した試験を展開していく予定です。同時に、実電池に展開した上で関連特許の取得も行っていきます。

技術開発は境界領域を切り開いていくことが重要ですから、異分野とも連携しながら、電池に限定せず、リグニンを始めとするバイオマス資源活用技術の研究を進めていきたいと考えています。

(注1) リグニン：リグノセルロースに含まれる天然芳香族高分子化合物。(木材の場合20～35%)
(注2) 負極添加剤：四級アンモニア塩を部分構造に持つ化合物

プロジェクトＩＤ・研究テーマ名・年度
05A48006d「新規修飾・合成リグニンによる充電性能に優れたハイブリッド自動車用鉛電池の開発」（平成17年度第1回公募）
代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名
久保 智史 独立行政法人森林総合研究所 主任研究員