

# 目 次

まえがき ..... i

## I. 新型電池開発の現状

1. はじめに .....	3
2. 電池構成と要素 .....	6
2.1 基礎熱力学 6	
2.1.A. 電極の種類 6	2.1.G. 拡散係数の実測 13
2.1.B. 電池反応と起電力の関係 7	2.2. 各種電池の概説 16
2.1.C. 電池起電力と電池電圧 9	2.2.A. 単純化に向かう二次電池 16
2.1.D. 標準起電力と電極電位 9	2.2.B. ニッケル水素蓄電池 17
2.1.E. 濃淡電池と起電力 12	2.2.C. リチウムイオン二次電池 19
2.1.F. 電極反応と拡散係数 13	2.2.D. その他の大型二次電池 22
文献 23	
3. 汎用電極材料 .....	24
3.1. リチウムイオン電池 24	3.2.B. 電池高性能化と今後の課題 29
3.2. ニッケル・水素化物電池 27	文献 29
3.2.A. 反応機構と電池材料 27	
4. レドックス特性の評価法 .....	31
4.1. 電流-電圧曲線 31	38
4.1.A. 電極反応の構造要素 31	4.2.B. 反応種が電極表面に固定された場合 40
4.1.B. 電極反応速度 33	4.3. 交流インピーダンス法 42
4.1.C. 拡散支配 35	4.3.A. 等価回路と交流分極 43
4.2. サイクリックボルタメトリー 37	
4.2.A. サイクリックボルタノグラムの形	

4.3.B. Randles (ランドルス) 等価回路と各因子	43	4.4.B. 定電流电解と電位-時間曲線	46
4.4. 評価例および充・放電特性	45	4.4.C. 交流インピーダンス法の適用	47
4.4.A. レドックス活性薄膜の電荷移動プロセスの取り扱い	45	4.5. 水晶振動子電極法	48
		文献	51
<b>5. 材料の構造・物性評価法</b>			
5.1. <i>In situ</i> XAFS 法によるリチウムイオン二次電池材料の構造評価	52	5.2. NMR 技術の特徴	58
5.1.A. <i>In situ</i> XAFS 法を用いた充放電プロセスの研究	52	5.2.C. 磁場勾配 NMR 法の原理	59
5.1.B. 二次元 <i>in situ</i> 分析	56	5.2.D. 電解質の拡散	59
5.2. NMR 法—イオンの動的挙動を見る	58	5.2.E. 直流電場印加による磁場勾配 NMR	61
5.2.A. NMR による導電体のダイナミクス		文献	61

## II. リチウム系二次電池

<b>1. はじめに</b>			65
<b>2. 正極材料</b>			67
2.1. 無機系酸化物材料	67	2.3. 有機系材料	77
2.1.A. コバルト・ニッケル系	67	2.3.A. 導電性高分子	77
2.1.B. マンガン・バナジウム系	69	2.3.B. 硫黄系化合物	79
2.1.C. ニオブ・鉄・タンクス滕・モリブデン系酸化物	72	2.3.C. 複合材料系	84
2.2. 分子構造と原子価状態	74	文献	86
<b>3. 負極材料</b>			89
3.1. 炭素系材料	89	93	
3.1.A. 黒鉛系材料および難黒鉛化性炭素		3.2.A. リチウム金属および合金系	93
89		3.2.B. 非炭素系	103
3.1.B. 黒鉛質材料	92	文献	105
3.2. リチウム金属、合金および非炭素系材料			
<b>4. 電解質</b>			108
4.1. 各種電解液と物性	108	4.1.C. 電解質塩	110
4.1.A. リチウム二次電池の電解質の種類と特徴	108	4.1.D. 電解液の伝導度	110
4.1.B. 有機溶媒	109	4.1.E. 有機電解液のイオン構造	111
		4.2. 電解質塩	112

4.2.A. 熱的安定性 112	123
4.2.B. 電気化学的安定性 113	4.4.B. 高分子を溶媒に用いた固体電解質 25
4.2.C. 導電性 114	4.5. 新しい電解質としての常温溶融塩 129
4.2.D. 新しい電解質 118	4.5.A. 有機常温溶融塩 129
4.3. 高分子ゲル電解質 118	4.5.B. 有機常温溶融塩のイオン伝導度 130
4.3.A. 構造とイオン伝導 119	4.5.C. 選択的イオン移動と高分子 131
4.3.B. 構造と要求特性 119	
4.3.C. 代表的なポリマー 121	
4.4. 固体電解質 123	文献 131
4.4.A. リチウム系非晶質超イオン伝導体	

## 5. セパレーターおよびバインダー ..... 134

5.1. セパレーター材料の機能—特性と製法 134	5.2.B. バインダーの必要性と多機能化 137
5.1.A. セパレーターの機能と特性 134	5.2.C. バインダーに求められる物理化学的特 性 138
5.1.B. セパレーターと電池性能 134	5.2.D. PVDF およびフッ素樹脂バインダー 139
5.1.C. セパレーター材料 135	5.2.E. (PVDF/電解液)系の特性 140
5.1.D. リチウムイオン電池用セパレーターの 製法 135	5.3. 導電性添加剤 142
5.2. リチウムポリマー電池用バインダー 137	5.3.A. 導電性添加剤に要求される特性 142
5.2.A. リチウムイオン電池とリチウムポリ マー電池 137	5.3.B. アセチレンブラックの特性 142
	5.3.C. 他の導電性カーボンブラック 144
	文献 144

## III. ニッケル・水素化物電池

### 1. はじめに ..... 149

### 2. ニッケル・水素電池用負極材料としての水素吸蔵合金 ..... 151

2.1. 負極材料としての水素吸蔵合金に必要 な条件と実用合金 151	2.4. チタン, ジルコニウム, マグネシウム系 $A_2B$ 型合金およびAB型合金 153
2.2. 希土類系 $AB_5$ 型水素吸蔵合金 151	2.5. バナジウム系 BCC 固溶体型合金 154
2.3. チタン, ジルコニウム系 $AB_2$ 型ラーベ ス相合金 152	文献 155

### 3. 正極材料 ..... 157

3.1. 電極板の種類と特徴 157	3.3.B. 活物質の導電性向上 161
3.1.A. 焼結式ニッケル極 157	3.3.C. 反応電子数の増大 162
3.1.B. 非焼結式ニッケル極 158	3.3.D. 充電受け入れ性の向上 162
3.2. ニッケル極の反応 159	3.4. 電解質の影響 162
3.3. ニッケル極の高性能化技術 160	文献 163
3.3.A. 電極の膨潤の抑制 160	

## IV. 固体高分子および固体酸化物形燃料電池

<b>1. 改質ガスおよびメタノール直接型固体高分子形燃料電池の特徴と構成</b>	<b>167</b>
1.1. 触媒材料 169	
1.1.A. 改質ガス型用耐 CO 被毒アノード触媒 169	1.2.B. 電極構造と電極性能 182
1.1.B. 改質ガスプロセス用触媒 171	1.3. 電解質高分子材料 183
1.1.C. メタノール直接酸化用アノード触媒 176	1.3.A. パーフルオロスルホン酸, その他の新型電解質 183
1.1.D. 酸素還元カソード触媒 178	1.3.B. 高分子電解質の構造と導電性挙動 188
1.2. 電極触媒構造 180	1.4. セパレーター材料と流路形状 191
1.2.A. 膜/電極接合体の製法 180	文献 193
<b>2. 高温および低温作動型固体酸化物形燃料電池の特徴と構成</b>	<b>196</b>
2.1. 電解質材料 198	
2.1.A. 高温燃料電池用固体電解質 198	2.3.D. 酸化物電極材料が満たすべき条件・材料選択と電極構造の設計/作製 209
2.1.B. 中低温燃料電池用電解質 201	2.4. インターコネクター材料およびセパレーター材料 210
2.2. アノードの材料と構造 203	2.4.A. 固体酸化物形燃料電池におけるインターコネクター(セパレーター)の重要性 210
2.2.A. SOFC のアノード反応 203	2.4.B. セラミックス材料 212
2.2.B. 高温型 SOFC 用アノード 203	2.4.C. 金属材料 213
2.2.C. 低温型 SOFC 用アノード 205	文献 214
2.3. カソードの材料と構造 206	
2.3.A. 概要 206	
2.3.B. 反応経路の素過程 206	
2.2.C. 反応経路はどのように決まるか 208	

## V. 新型キャパシタ

<b>1. 電気二重層キャパシタの概要—原理, 応用, 展望</b>	<b>219</b>
1.1. 電気二重層キャパシタの概要 219	1.4. 主な用途 221
1.2. 電気二重層キャパシタの基本構成と動作原理 219	1.5. 電気二重層キャパシタの将来展望 221
1.3. 電気二重層キャパシタの構成 220	文献 222
<b>2. 炭素材料</b>	<b>223</b>
<b>3. 金属酸化物電極を用いるスーパーキャパシタ</b>	<b>226</b>
3.1. 新型キャパシタの提案と酸化ルテニウム系電極の特性 226	の開発 227
3.2. 安価な金属酸化物を用いるキャパシタ	3.3. 今後の課題 228
	文献 228

<b>4. 電気化学キャパシタと導電性高分子</b>	.....	230
4.1. 導電性高分子におけるエネルギー貯蔵 230		
4.2. 導電性高分子を用いた電気化学キャパ シタ 231		
4.3. ポリアセンキャパシタ 232		
4.4. 超分子を用いた電気化学キャパシタ 233		
文献 234		

## VI. 電気自動車用電池の将来

<b>1. リチウムイオン電池</b>	.....	237
1.1. 出力特性 237		
1.2. 温度に対する系の安定性 238		
1.3. 組電池システムの構築 240		
1.4. EV および HEV 用電源システムの構築 241		
文献 241		
<b>2. ニッケル・水素化物電池</b>	.....	242
2.1. 電気自動車用ニッケル・水素化物電池 242		
2.2. ハイブリッド自動車用ニッケル・水素化 物電池 243		
<b>3. 移動用燃料電池</b>	.....	246
3.1. 固体高分子形燃料電池(PEFC) 246		
3.1.A. 高出力空密度化 246		
3.1.B. 運転温度の高温化 248		
3.1.C. 運転圧力 248		
3.1.D. 低温からの起動 250		
3.1.E. コスト 250		
3.1.F. 信頼性 251		
3.2. 固体酸化物形燃料電池(SOFC) 251		
文献 251		
おわりに	.....	253
索引	.....	259
著者紹介	.....	255