

THE CHEMICAL TIMES

2025 No.2 (通巻276号)

ISSN 0285-2446

特 集

次世代電池

02

ミクロ孔の硫黄保持技術による リチウム硫黄電池の高性能化

関西大学 化学生命工学部 教授 石川 正司

関西大学 化学生命工学部 大学院生 殿納屋 剛

関西大学 化学生命工学部 特任助教 松井 由紀子

08

イオン液体を電解液に用いた ナトリウム二次電池およびカリウム二次電池

京都大学 エネルギー理工学研究所 助教 山本 貴之

京都大学 エネルギー理工学研究所 教授 野平 俊之

四方山話

14

試薬自主規格書刊行からJIS規格に至る歴史的見解

関東化学株式会社 生産本部 草加工場 試薬生産技術部 堀 順一



KANTO CHEMICAL CO., INC.

ミクロ孔の硫黄保持技術による リチウム硫黄電池の高性能化

Sulfur confinement in micropores for high-performance lithium-sulfur batteries

石川 正司

Masashi Ishikawa

関西大学 化学生命工学部(教授)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Professor)

殿納屋 剛

Takeshi Tonoya

関西大学 化学生命工学部(大学院生)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Graduate Student)

松井 由紀子

Yukiko Matsui

関西大学 化学生命工学部(特任助教)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Project Assistant Professor)

KEYWORD ▶

リチウム硫黄電池

硫黄炭素複合正極

ミクロ多孔性炭素

はじめに

01

近年、リチウムイオン電池の用途は、小型デバイスから大型システムへと急速に拡大しており、それに伴いエネルギー密度のさらなる向上が強く求められている状況にある。現在一般的なリチウムイオン電池に採用されているインターカレーション材料は、近い将来、そのエネルギー密度において限界を迎えると予測されている。このため、次世代型の二次電池として、全固体電池、リチウム硫黄(Li-S)電池、そしてリチウム空気電池などが新たな候補として注目され、活発な研究開発が進められている。

この中でも特にLi-S電池は、1970年代から継続的に研究されてきた経緯を持つ^{1),2)}。硫黄は、その軽量性、低コスト性、さらには資源の豊富さといった特徴により、正極活物質として極めて有望視されている。特に硫黄は、酸化還元反応による電子移動がS原子1個あたり2電子($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$)を伴うため、 1672 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を持っている。しかしながら、Li-S電池には実用化を阻むいくつかの重大な課題が存在する。その主要な課題として、充放電過程で生成される反応中間体リチウムポリスルフィドが有機電解液に容易に溶解し、不可逆的な副反応を引き起こす点が挙げられる³⁾。この現象は、電池のエネルギー効率や寿命に悪影響を与える要因となっている。例えば、硫黄正極の放電時に、溶解性の高い長鎖リチウムポリスルフィド(Li_2S_{8-4})が中間体として生成し、リチウム負極に拡散する。これらは、リチウム負極によって不溶性の短鎖リチウムポリスルフィド(Li_2S_{1-2})に還元される。充電過程では、リチウムポリスルフィ

ドは逆反応を起こし、正極に拡散して戻る。このようなシャトル動作は酸化還元シャトル反応と呼ばれ、急速な容量減衰を引き起こす。

硫黄種の溶解対策

02

このような問題を解決するために、さまざまなアプローチがこれまでに報告されており、それらは大きく2つのカテゴリーに分類することができる。第1のアプローチは、電解液の改良を通じてリチウムポリスルフィドの溶解を抑制し、安定化を図る方法である。たとえば、電解液に硝酸リチウム($LiNO_3$)を添加することによって、リチウム金属表面をポリスルフィドから保護する手法が知られている。この手法は比較的効果的であるものの、 $LiNO_3$ が1.6 V以下の電位で不可逆的な還元反応を引き起こすという課題がある⁴⁾。このため、電位窓の制約や充放電サイクル中に $LiNO_3$ が消費されることによる持続性の低下、さらに硝酸イオンによる副産物の発生や安全性への懸念が指摘されている。一方で、渡邊らは、いわゆる「溶媒和イオン液体」を電解液として使用することで、長鎖リチウムポリスルフィドの溶解を抑制し、 $LiNO_3$ を使用しなくても安定した充放電が可能となることを報告している^{5),6)}。

第2のアプローチは、硫黄をホスト材料に含有させることによって、リチウムポリスルフィドの溶解を抑える手法である。硫黄はもともと電子伝導度が低く、そのままでは正極活物質としての

利用が困難であるため、この課題を克服するために硫黄-高分子複合材料 (SPAN, SPEGなど)⁷⁻⁹⁾や硫黄-炭素複合材料 (活性炭、カーボンナノチューブ、グラファイトなど)¹⁰⁻¹²⁾が研究されてきた。特にP. Gaoらは、ミクロ孔 (孔径2 nm以下)を有するミクロ多孔性カーボンは、リチウムポリスルフィドが電解液に溶解して副反応を引き起こすのを防ぐ有望な硫黄ホスト材料であると報告している。¹³⁾しかし、一般的なミクロ多孔性カーボンは細孔径が小さいために細孔容積が限られ、担持できる硫黄の量が少ない (硫黄30 wt%程度)という問題を抱えており、より高質量で硫黄を担持可能な硫黄ホスト材料が求められている。

このような背景を踏まえ、石川らは、ミクロ孔を維持したまま60 wt%以上の硫黄を担持できる活性炭「アズルミックカーボン」(AZC)を報告し、エネルギー密度の向上が期待できることを明らかにした¹⁴⁾。AZCは、シアン化水素ポリマーであるアズルミック酸あるいはアズルミン酸 (AZA)の炭化物として合成される^{15),16)}。このAZCは、賦活剤および賦活温度を調整することで、窒素含有ミクロ多孔性カーボンの細孔容積および比表面積をこれまでに報告された最高値にまで引き上げることに成功した¹⁷⁾。したがって、AZCはリチウム硫黄電池のエネルギー密度向上に向けた有望な材料として位置付けられる。以下では、この材料の特性とLi-S電池正極挙動について詳述する。

AZCの合成と正極としての物性

03

合成の最初の段階として、まずAZAを窒素雰囲気下で800 °C、1時間炭化させる。得られたAZCは細孔の発達が不十分であるため、さらなる細孔の発達を促すために賦活処理を施す。この処理では、AZCとアルカリ賦活剤 (KOHまたはK₂CO₃)を脱イオン水中で混合し、攪拌しながら100 °Cで加熱した後、アルゴン雰囲気下の石英管内で800 °Cまたは900 °Cで1時間賦活する。その後、希塩酸による中和、濾過、洗浄を経て、80 °Cで12時間以上真空乾燥を行う。最終的に得られた4種類のAZC活性炭は、AZC-[賦活剤]-[賦活温度]の順で命名する (例:AZC-KOH-800, AZC-K₂CO₃-900)。

この炭素材料と硫黄を複合化させるため、各活性炭と硫黄を

メノウ乳鉢で混合し、ステンレス製の反応容器に移してから加熱処理を行う。この工程では、155 °Cで硫黄を活性炭の細孔内に拡散させ、その後300 °Cまで温度を上昇させることで、細孔外に残った過剰な硫黄を取り除く。この方法により、硫黄が細孔内に均一に担持される。最終的に正極の調製は、これらの硫黄担持活性炭複合体を基材として、アセチレンブラック (AB)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、およびスチレンブタジエンゴム (SBR)を脱イオン水中で混合し、スラリーを調製してアルミニウム箔上に塗布することで可能になる。電解液はリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (LiTFSI)、テトラグライム (G4)、およびHydro Fluoro Ether (HFE)を10:8:40 (モル比)で混合したものを使用する。この電解液は、リチウムイオンと強く配位した安定な錯体を形成し、電解質の安定性を向上させる。ここで、正極に取り込まれたリチウムイオンが充電時にどの程度放出されるかを評価するために、リチウムイオン利用率 (PLIU)を次式で定義する。

$$\text{PLIU} = (\text{充電時のLi放出量} / \text{放電時のLi吸収量}) \times 100\%$$

この値が100%を下回る場合は、Solid Electrolyte Interphase (SEI)形成などによってリチウムの一部が正極から放出されなくなったことを示し、100%を超える場合はポリスルフィドシャトルの発生を意味する。

AZCは、賦活処理によって窒素部分から選択的に分解され、高比表面積を持つミクロ孔リッチな活性炭として得られる¹⁴⁾。図1 (a)は、急冷固体密度汎関数法 (QSDFT)によって測定されたAZC-K₂CO₃-800およびAZC-K₂CO₃-900の窒素吸着・脱着特性を示し、図1 (b)はAZC-KOH-800およびAZC-KOH-900のデータを提示している。これらの等温線は、相対圧ゼロ付近で300 cm³ g⁻¹を超える顕著な吸着特性を示した。以降は相対圧が向上するにつれて吸着量が飽和する傾向にあった。ここで、相対圧ゼロ付近で2 nm以下のミクロ孔に窒素が吸着し、相対圧の増加でミクロ孔より大きな孔の吸着が飽和する曲線は、IUPAC分類でタイプIと呼ばれ、ミクロ孔を多く有していることを示唆している。AZC-KOH-900はAZC-KOH-800に比べて窒素吸着量がやや少ないが、一方でAZC-K₂CO₃-900はAZC-K₂CO₃-800よりも多くの吸着量を記録し、4種類のサンプルの

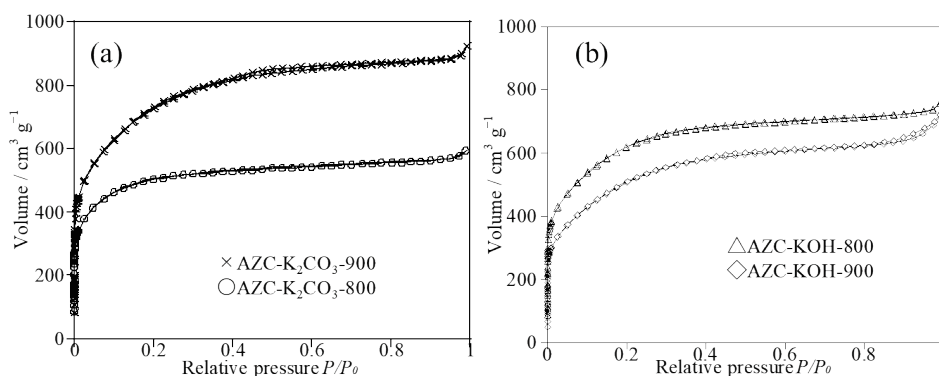


図1 各AZC活性炭の窒素吸着・脱着等温線 (a) K₂CO₃賦活剤 (b) KOH賦活剤

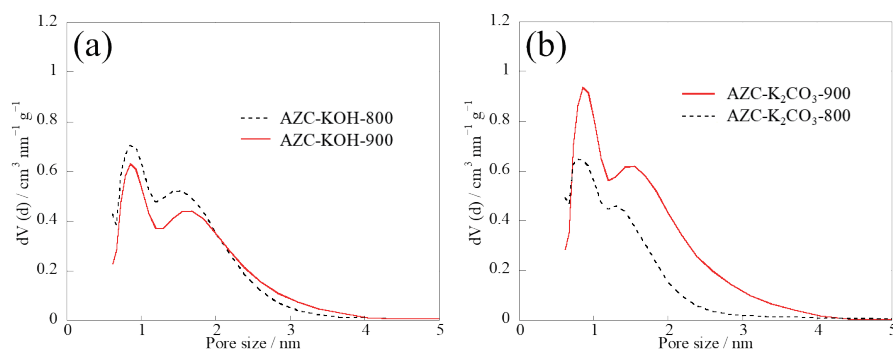


図2 (a) KOH賦活剤 (b) K_2CO_3 賦活剤を用いた各AZC活性炭の細孔径分布

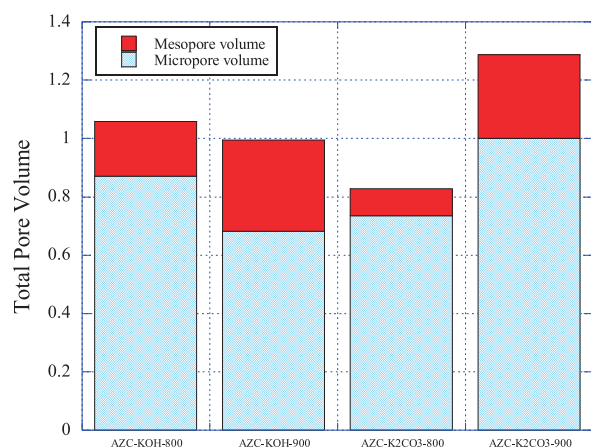


図3 各AZC活性炭のミクロ・メソ孔の容積と全細孔容積

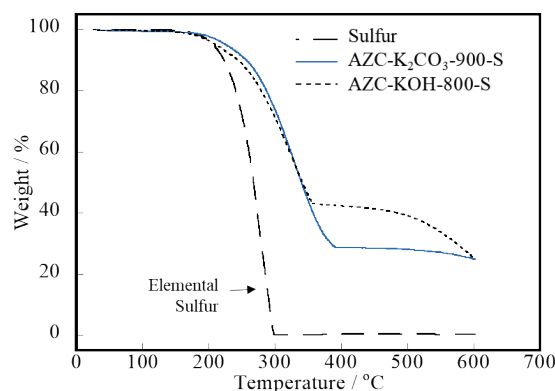


図4 AZC-KOH-800-S および AZC- K_2CO_3 -900-S のTGA曲線

表1. AZC-KOH-800、AZC-KOH-900、AZC- K_2CO_3 -800、AZC- K_2CO_3 -900のBET比表面積、細孔容積、理論硫黄担持割合

	AZC-KOH-800	AZC-KOH-900	AZC- K_2CO_3 -800	AZC- K_2CO_3 -900
BET比表面積 ($m^2 g^{-1}$)	2231	1846	1848	2633
細孔容積 ($cc g^{-1}$)	1.059	0.994	0.827	1.286
理論硫黄担持割合 (wt%)	67.5	66.1	61.8	71.6

中で最高値を示した。さらに、各サンプルの細孔分布は図2(a)、(b)に示されており、すべての活性炭はミクロ孔(2 nm以下)およびメソ孔(4 nm以下)の分布が卓越している。図3は、各サンプルのミクロ孔とメソ孔の体積を比較した結果であり、賦活温度が上昇するにつれてメソ孔が増加する傾向が確認された。また、KOH賦活剤はメソ孔の発達を特に促進する効果を示した。図2(a)によると、AZC-KOH-900はAZC-KOH-800に比べ、ミクロ孔の量が減少する一方でメソ孔が増加しており、過剰賦活によるミクロ孔の崩壊とそれらが連結したことによるメソ孔の増大が示唆される。一方で、 K_2CO_3 賦活剤は賦活作用がより穏やかで、最適条件を提供することが明らかになった。このメカニズムに関しては先行研究も報告されている^{18),19)}。

表1では、AZC- K_2CO_3 -900のBET比表面積が $2633 cm^2 g^{-1}$ 、細孔容積が $1.286 cc g^{-1}$ と測定され、従来のAZC-KOH-800よりも高い値を記録している。また、理論上、AZC- K_2CO_3 -900は71.6 wt%の硫黄を保持できる能力を持ち、

AZC系活性炭の中で最も優れた硫黄保持特性を示した。対照的に、AZC-KOH-900はBET比表面積 $1846 cm^2 g^{-1}$ 、細孔容積 $0.994 cc g^{-1}$ と、やや低い値を示しており、過剰賦活による細孔崩壊の影響が示唆される²⁰⁾。

図4に示される熱重量測定(TGA)の結果によれば、実際の硫黄保持量はAZC-KOH-800で60 wt%、AZC- K_2CO_3 -900で70 wt%であった。以降、硫黄を保持した活性炭は、各サンプル名の末尾に“-S”を付して記述する(例:AZC-KOH-800-S)。先行研究では、窒素含有ミクロ孔炭素を用いた硫黄正極の最大硫黄保持量は62 wt%であったが¹⁴⁾、70 wt%以上を達成した報告は、主にメソ孔やマクロ孔を持つカーボンに限定される^{21),22)}。本研究は、ミクロ孔に基づく多孔性正極材料が70 wt%の硫黄保持を実現できる初の例である。

硫黄含有AZC正極の充放電特性

04

図5(a)および(b)には、硫黄を担持したAZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-Sの充放電試験における電位曲線を示し、図6にはサイクル特性を示している。ここで使用された電解液LiTFSI/G4/HFEは、渡邊らによって設計されたものである⁵⁾。この電解液では、グライム分子がLiイオンと強く配位して安定な[Li(glyme)]⁺複合体を形成する。また、HFEは錯体を分解することなく電解液の粘度を低下させる希釈剤として作用する。さらに、使用したLiTFSI/G4/HFEでは、G4に対してLiTFSIが過剰量(モル比10:8)含まれており、すべてのグライムが錯体形成に関与していると考えられる。このため、遊離したグライムが存在しないことから、硫黄や多硫化リチウムの溶解がより効果的に抑制される。

図5(a)では、AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-Sの1サイクル目の放電曲線は、共に単一のプラトーを示している。この結果は、ミクロ孔活性炭の典型的な特性を示し、両電極がミクロ孔の特性を保持していることを示唆している^{13), 23), 24)}。一方で、図5(a)、(b)に示される充電曲線は多段階のプラトーから構成されている。図6に示されるPLIUは約15サイクル目ではほぼ100%を維持しており、両セルは安定した充放電特性を示し

ていることが確認できる。先行研究では、ケッチェンブラックを基盤とした硫黄正極において、50サイクル後の放電容量は硫黄重量あたり約800 mAh g⁻¹を若干下回る値が報告されている⁵⁾。これに対して、AZC-KOH-800-Sは50サイクル後に803 mAh g⁻¹という同等の可逆容量を示し、AZC-K₂CO₃-900-Sでは1019 mAh g⁻¹というさらに高い可逆容量を示した。

各AZC活性炭の1サイクル目における放電プラトーは、AZC-KOH-800-Sでは1.95 V、AZC-K₂CO₃-900-Sでは1.85 Vであり、AZC-K₂CO₃-900-Sの方がより大きな分極を示している。これは、AZC活性炭に絶縁性の硫黄が多く含まれ、より大きな分極エネルギーを必要とするためと考えられる。初回サイクルのPLIUは、AZC-KOH-800-Sで65%、AZC-K₂CO₃-900-Sでは49%であった。これらの低い値は、SEI形成による不可逆容量に起因すると思われる。また、両セルとも初期数サイクルにおいて放電容量が増加する挙動が見られる。この挙動の詳細な要因は完全には解明されていないものの、高粘度の溶媒和イオン液体(グライム電解質)が電極や孔内に拡散するのに時間を要するためではないかと推測される。放電容量が増加する一方で、PLIUが100%を超えることから、一部のポリスルフィドが細孔から漏れ出し、電極間をシャトルしていることが示唆される。このシャトルリングは、最終的に正極では硫黄として、負極ではLi₂Sとして沈着し、PLIUが100%以内に収束することが考えられる。

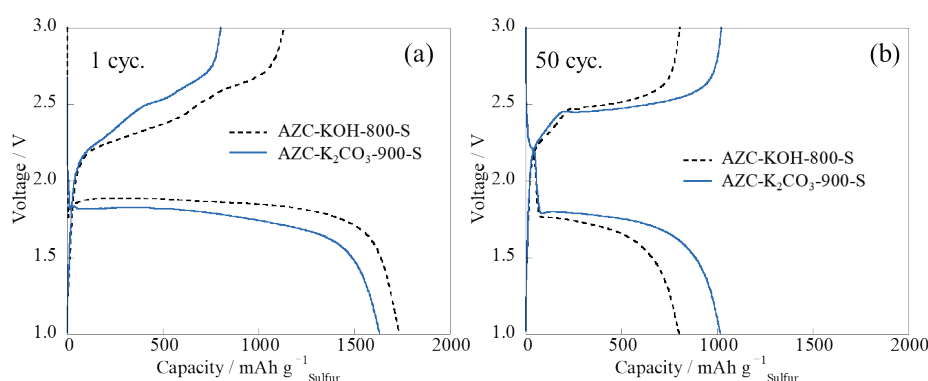


図5 AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-S正極を用いたLi-S電池の (a) 1サイクル目および (b) 50サイクル目の充放電曲線

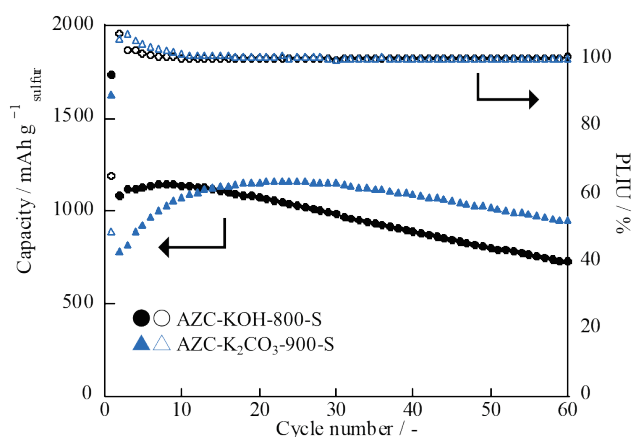


図6 AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-S正極を用いたLi-S電池の放電容量とPLIUのサイクル変化

高硫黄担持電極の薄型化特性

05

70 wt%硫黄を含有するAZC-K₂CO₃-900-S電極の性能限界を検討するために、意図的に薄膜電極(硫黄含有量:0.8 mg cm⁻²)を作製し、通常厚さの電極とその電気化学的特性を比較した。図7(a)および(b)は充放電曲線を、図8はサイクル特性をそれぞれ示している。図7(a)、(b)に示されたデータによると、薄型電極は標準電極に比べて分極が小さいことが確認できる。この結果は、薄型電極によって電極内部の抵抗値が低減したことにより起因すると推測される。さらに、図8のサイクル特性から、薄型電極(AZC-K₂CO₃-900-S Thin)は初期数サイクルにおいて標準電極(AZC-K₂CO₃-900-S)を上回る容量を示すものの、20サイクル目以降では標準電極の容量をわずかに下回る傾向が観察された。加えて、30サイクルを超えると、両電極ともに容量が徐々に減少していくことがわかる。この現象は、SEI膜の形成による不可逆的な容量損失および体積変化に伴う電極材料の劣化に起因すると考えられる。さらに、両電極のPLIUは約30サイクル後には

100%を下回る。この挙動は、すでに述べたように、ポリスルフィドのシャトル現象が終了し、それに伴いカソードでは硫黄、リチウムアノードではLi₂Sが析出することを意味している。

本研究における充放電サイクル中の継続的な容量低下に対処するためには、Li₂Sを完全に収容可能なより大きな細孔容積を確保することが求められる可能性がある。この電極系では、すべてのLi₂Sを内部に保持できず、サイクルを繰り返すうちに一部のLi₂SがAZCのミクロ孔から表面へと露出してしまうことが容量低下の要因のひとつとして考えられる(図6および図8)。ただし、この挙動はメソ多孔性カーボンを用いたシステムとは異なり、本研究で紹介した電極は基本的にミクロ多孔性カーボンの反応機構に基づいていることが明らかである。これは、充放電曲線がほぼ単一ステップで進行するという特徴からも裏付けられる^{13), 23), 24)}。しかしながら、50サイクル目における充放電曲線および充放電曲線には、追加的な段階がわずかに観察されることから(図5および図7)、一部のLi₂Sがミクロ孔の外部において充電・放電反応に関与している可能性も示唆される。以上の結果を総合すると、本電極が持つ高硫黄担持量および高PLIUという利点を最大限に

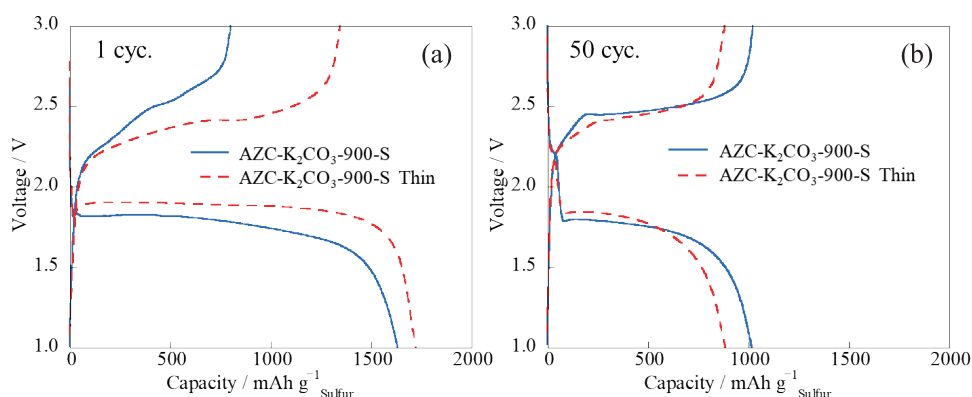


図7 標準AZC-K₂CO₃-900-S (実線) および薄型 AZC-K₂CO₃-900-S (破線) 正極を用いたLi-S電池の (a) 1サイクル目と (b) 50サイクル目の充放電曲線

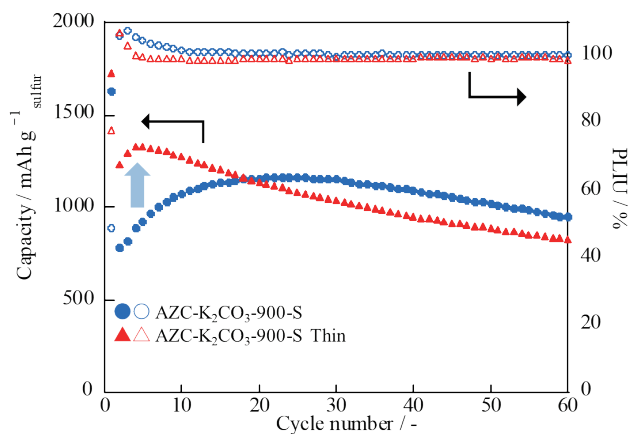


図8 AZC-K₂CO₃-900-S および薄型AZC-K₂CO₃-900-S 正極を用いたLi-S電池の放電容量とPLIUのサイクル変化

活かすためには、長期的なサイクル後も高容量を維持できる技術革新が必要不可欠である。そのためには、より適合性の高い電極用バインダーや電解液の開発が今後の課題として望まれる。

おわりに

06

リチウム硫黄電池を実用化するには、大量の硫黄を保持できる活性炭の開発が不可欠である。アズルミッ酸を原料としてアルカリ賦活の最適化を行うことで、ミクロ孔を維持した状態で最大70 wt%の硫黄を担持可能なAZC活性炭を作製することに成功した。KOHより穏やかな賦活剤である K_2CO_3 を選択することで、過剰な賦活を抑制し、ミクロ孔の構造を損なうことなく硫黄の高担持を実現した。硫黄を70 wt%含むAZC活性炭は、硫黄正極として基本的に可逆的な充放電特性を示す。ミクロ多孔性カーボンに硫黄を保持した正極は、電解液の種類に依存せず、充放電が可能であるため、リチウム硫黄電池の実用化に向けた有望な正極材料として期待される。

なお、本研究で使用したAZA材料は、旭化成株式会社の日名子英範氏より、関西大学との共同研究を通じて提供されたものである。また、本稿で紹介した研究成果の一部は、科学技術振興機構(JST)が推進する先端的低炭素化技術開発(ALCA)および革新的GX技術創出事業(GteX)の支援を受けて実施されたものであり、関係者に深く感謝の意を表する。

参考文献

1. R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 523.
2. H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, and E. Peled. Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 1045.
3. M. Safari, C. Y. Kwok, and L. F. Nazar. Transport Properties of Polysulfide Species in Lithium – Sulfur Battery Electrolytes: Coupling of Experiment and Theory. *ACS Cent. Sci.* 2016, 2, 560-568.
4. Sheng S. Zhang. Role of $LiNO_3$ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta.* 2012, 70, 344-348.
5. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A1304.
6. K. Ueno, J. W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe. Anionic Effects on Solvate Ionic Liquid Electrolytes in Rechargeable Lithium – Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20509-20516.
7. J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie, and N. Xu. Sulfur Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 6, 487-492.
8. S. Resch, A. R. Schneider, R. Beichler, M. B. M. Spera, J. Fanous, D. Schollmeyer, and S. R. Waldvogel. Naphthyridine Derivatives as a Model System for Potential Lithium-Sulfur Energy-Storage Applications. *European J. Org. Chem.* 2015, 5, 933.
9. J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Å. Andresen, and M. R. Buchmeiser. Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Mater.* 2011, 23, 5024.
10. T. Takahashi, M. Yamagata, and M. Ishikawa. A sulfur-microporous carbon composite positive electrode for lithium/sulfur and silicon/sulfur rechargeable batteries. *Prog. Nat. Sci.* 2015, 25, 612-621.
11. K. Jin, X. Zhou, L. Zhang, X. Xin, G. Wang, and Z. Liu. Sulfur/Carbon Nanotube Composite Film as a Flexible Cathode for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 41, 21112-21119.
12. T. Lin, Y. Tang, Y. Wang, H. Bi, Z. Liu, F. Huang, X. Xie, and M. Jiang. Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 1283-1290.
13. B. Zhang, X. Qin, G. R. Lia, and X. P. Gao. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1531-1537.
14. S. Usuki, S. Uchida, Y. Matsui, M. Yamagata, H. Hinago, and M. Ishikawa. Preparation of Micropore-rich High Surface Area Activated Carbon from N-doped Carbon Precursor and its Application to Positive Electrode in Lithium-sulfur Battery. *Electrochemistry* 2017, 85(10), 650-655.
15. C. N. Matthews and R. D. Minard. Hydrogen cyanide polymers, comets and the origin of life. *Faraday Discuss.* 2006, 133, 393-401.
16. B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, C. Meisse, and P. S. Tuminello. Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications. *Can. J. Chem.* 1994, 72, 678.
17. T. Tonoya, Y. Matsui, H. Hinago, and M. Ishikawa. Microporous activated carbon derived from azulmic acid precursor with high sulfur loading and its application to lithium-sulfur battery cathode. *Electrochemistry Communications.* 2022, 140, 107333.
18. M. Sevilla and A. B. Fuertes. A Green Approach to High-Performance Supercapacitor Electrodes: The Chemical Activation of Hydrochar with Potassium Bicarbonate. *Chem Sus Chem.* 2016, 9, 1880-1888.
19. S. E. Chun and J. F. Whitacre. Formation of micro/mesopores during chemical activation in tailor-made nongraphitic carbons. *Microporous and Mesoporous Materials Mater.* 2017, 251, 34-41.
20. T. Tonoya, H. Hinago, and M. Ishikawa. Development of Highly Sulfur-Loadable Microporous Activated Carbon from Azulmic Acid for Lithium-Sulfur Battery. *ECS Meeting Abstracts.* 2020-02, 3454.
21. Z. Yanga, Y. Daia, S. Wang, H. Chenga, and J. Yu. In situ incorporation of a S, N doped carbon/sulfur composite for lithium sulfur batteries. *RSC Adv.* 2015, 5, 78017-78025.
22. Y. Choi, S. Y. Lee, J. S. Bae, S. J. Lee, H. K. Kim, E. D. Jeong, and H. C. Shin. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Porous Carbon Derived from Thiourea and Calcium Citrate for Lithium-Sulfur Batteries. *Appl. Sci.* 2020, 10, 1263.
23. Z. Li and L. Yin. Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small Sulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemical Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015, 7, 4029-4038.
24. W. Zhang, D. Qiao, J. Pan, Y. Cao, H. Yang, and X. Ai. A Li+-conductive microporous carbon-sulfur composite for Li-S batteries. *Electrochim. Acta.* 2013, 87, 497-502.

受理日：2025年1月22日

イオン液体を電解液に用いた ナトリウム二次電池および カリウム二次電池

Sodium and potassium secondary batteries utilizing ionic liquids as electrolytes

山本 貴之
Takayuki Yamamoto

京都大学エネルギー理工学研究所(助教)
Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Assistant Professor)

野平 俊之
Toshiyuki Nohira

京都大学エネルギー理工学研究所(教授)
Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Professor)

KEYWORD ▶

イオン液体

ナトリウム二次電池

カリウム二次電池

はじめに

01

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度・長寿命・低自己放電率などの特長を持つ非常に優れた二次電池であり、1991年に実用化されて以来、携帯電話やパソコンなどの小型電子機器用電源として広く普及している。今後は、定置用や電気自動車用途などの中・大型蓄電池としての利用が期待されている。一方で、リチウムイオン電池に用いられているリチウム・コバルト・ニッケルなどの資源には限りがあるため、大型蓄電池としての大量普及には懸念がある。また、電解液には有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものが一般的に用いられており、有機溶媒の揮発性・可燃性を考えると、通常60℃以下の使用に限られる。大型蓄電池では、小型電池よりも比表面積が小さく、電池内部で発生した熱が蓄積されやすいことから、安全性には一層の注意が必要である。

このような背景から、筆者らは特に大型蓄電池への応用を目指し、イオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池およびカリウム二次電池の開発を行ってきた。ナトリウムやカリウムの資源は、地殻中および海水中に豊富に存在しており、実質的に枯渇することは無い。イオン液体はカチオンとアニオンのみから構成される塩であり、常温熔融塩とも呼ばれるように熔融塩の一種に分類されるものである。明確に定義することは難しいが、100℃以下に融点を持つ熔融塩をイオン液体と呼ぶことが多い¹⁾。その多くは、蒸気圧が非常に低く、燃えにくい特徴を持っているため、極めて安全性に優れる。

熔融塩を用いた電池としては、古くから熔融塩電池 (Molten salt battery) もしくは Thermal battery) の研究開発が行われ、主としてアルカリハライド熔融塩が電解液に用いられていた²⁾。しかし、その作動温度は400℃程度であり、汎用性の高い電池とす

るためには、電解液の低融点化が必要であった。1990年代以降から、リチウム二次電池などのさらなる低温作動を目指し、様々なアニオン種の塩が報告された。当初は AlCl_4^- や Al_2Cl_7^- をアニオン種に持つクロロアルミネート塩が検討されたものの、一般にハロゲン化アルミニウム塩は水分に対して不安定であるという課題があった。一方で、図1に示すようなアミドアニオンからなる塩は、水分に対しても比較的安定であり、電池用電解液として妥当なイオン伝導性や電気化学的安定性を与えることが分かっている。実際に、アミド系イオン液体はリチウム二次電池用電解液としての基礎・応用研究が進められてきた^{3,4)}。

筆者らは2000年代から混合アルカリ金属アミド塩に注目し、リチウム二次電池やナトリウム二次電池の開発を行っている^{5,6)}。例えば、アルカリ金属TFSA塩 (TFSA = bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) を電解液に用いた場合、 Na/NaCrO_2 電池が150℃において良好に動作することを示した⁷⁾。さらなる低温作動化を目指し、アルカリ金属FSA塩 (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide) を開発し、80~90℃における電池作動も実証した⁸⁾。本稿では、室温以下から100℃付近での幅広い温度域で動作可能となるような蓄電池の開発を目指し、有機カチオン種 (図1) の導入により室温で完全に液体となるイオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池およびカリウム二次電池の研究例について述べる。

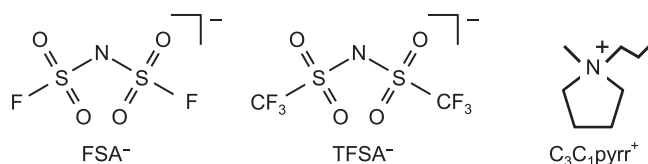


図1 イオン液体を構成する代表的なイオン種

ナトリウム二次電池の開発

02

室温で利用可能なイオン液体を用いたナトリウム二次電池は、2010年頃から盛んに報告が行われるようになった⁹⁾。筆者らは、ナトリウム二次電池用イオン液体電解液として、Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (C₃C₁pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)を開発し、ハードカーボン(HC)負極やNaCrO₂正極などの電極材料が安定に充放電することやHC/NaCrO₂フルセルが実用的な性能を示すことを明らかにした¹⁰⁾。図2に示すように、外寸 113 × 150 × 38 mm、重量 1.08 kgの27 Ah級角型セルを構築し、25 °Cおよび60 °CにおいてHC/NaCrO₂電池の安定作動に成功した。得られたエネルギー密度(125 Wh L⁻¹および75 Wh kg⁻¹)は、2000年代初期のリチウムイオン電池の性能に匹敵するものである。

上記の研究では、ナトリウム塩のモル分率が $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$ のイオン液体(Na⁺濃度が約1 mol L⁻¹に相当)を用いていたが、これは実用リチウムイオン電池の電解液中のLi⁺濃度が約1 mol L⁻¹であることに相当させたものである。一方、有機溶媒系や水溶液系の電解液では、金属塩濃度を高めた「濃厚電解液」の研究が2010年以降盛んに行われている。そこで、電池性能のさらなる向上を目指し、電解液中のナトリウム塩の高濃度化を試みた¹¹⁾。本測定系では、ナトリウム塩のモル分率が $x(\text{Na[FSA]})$

= 0.20, 0.40のNa[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体を電解液に用い、HC/NaCrO₂フルセルの放電時における出力特性(一般に、放電レート特性と呼ぶ)を作動温度60 °Cで調べた結果を図3に示す。ナトリウム金属を参照電極に使用した三極セルを用いることで、正極と負極の挙動を分離して評価可能としている。図中の“ V_{Cell} ”, “ E_{PE} ”, “ E_{NE} ”は、それぞれ正負極間電圧、正極電位、負極電位を意味し、ナトリウム塩のモル分率 $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20, 0.40$ は、60 °CにおいてNa⁺濃度1.0および2.2 mol L⁻¹に対応する。また、図中の「数字+ C」の表記はCレートと呼ばれ、充電(放電)のスピードを示すもので、1Cは1時間で完全充電(放電)する電流値に相当する(“ α C”レートならば、完全充電(放電)に1/ α 時間かかることになり、 α 値が大きくなるほど高速充放電をしていることになる)。本実験においては、1C = 100 mA (g-NaCrO₂)⁻¹と設定した。充電時におけるCレートを0.5Cに固定し、放電速度を段階的に速めた。低いCレートにおいては電解液中のナトリウム塩濃度による放電挙動の違いはほとんど見られなかったが、放電レートが2Cを超えたあたりから顕著に容量差が現れ、高速放電時ではナトリウム塩濃度の高い電解液で優れた性能が得られた。ここで正極および負極の放電曲線を比較すると、負極挙動にはナトリウム塩濃度による違いがほとんど見られなかった一方で、正極挙動には大きな違いが確認された。ナトリウム塩濃度の低い電解液では、2Cレート以上の高速放電時において、放電途中で正極電位が突然低下した。電解液中のナト

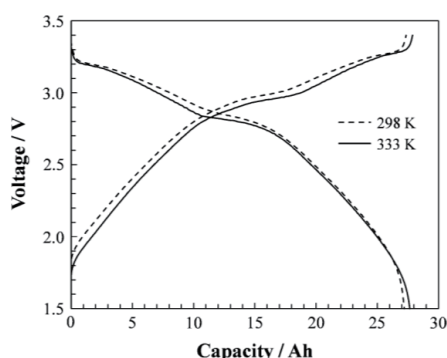
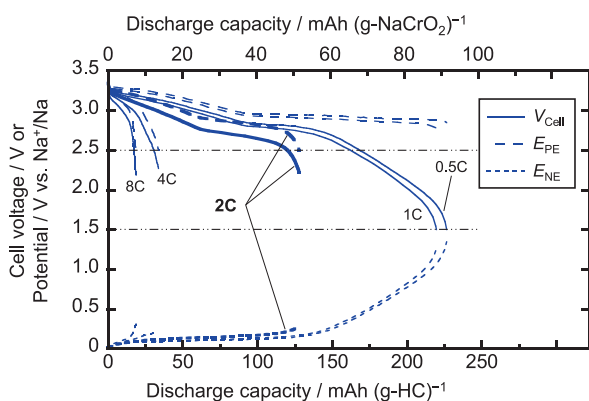


図2 27 Ah級ナトリウム二次電池の外観(左)および充放電曲線(右)¹⁰⁾

$x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$



$x(\text{Na[FSA]}) = 0.40$

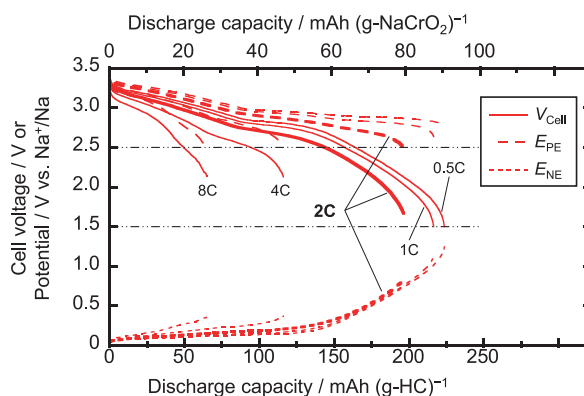


図3 異なるナトリウム塩濃度の電解液を用いたHC/NaCrO₂電池の放電曲線¹¹⁾

リウム塩濃度が増加すると、イオン伝導率の低下および粘性率の増大が起こるため、そのような状況にもかかわらず電池性能が向上することは非常に興味深く、一見矛盾する現象とも言える。

一般に、電解液特性を決定するのは、イオン伝導率や粘性率、電気化学的および熱的安定性などである。これに加えて、電池反応に寄与するのは電解液中の特定のイオン種のみ(ナトリウム二次電池ならば Na^+ イオン)であるため、 Na^+ イオン輸率も重要な指標となる。そこで、 $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体においても、ナトリウム塩濃度を変えながら、定電圧分極測定と電気化学インピーダンス法を組み合わせた手法により、 Na^+ イオン

輸率を算出した¹²⁾。電解液全体のイオン伝導率(σ_{Total})に得られた Na^+ イオン輸率(t_{Na^+})を掛け合わせることで、電解液中の Na^+ イオン伝導率(σ_{Na^+})が求められる。ナトリウム塩濃度の増加とともに、 Na^+ イオン輸率は上昇したものの、 σ_{Total} 値低下の寄与が大きく、 Na^+ イオン伝導率はモル分率 $x(\text{Na}[\text{FSA}]) = 0.20$ で最大値を示し、それより高濃度でも低濃度でも σ_{Na^+} 値は低下する結果となった。したがって、ナトリウム塩の高濃度化による電池性能向上は、バルク電解液の性質、すなわち σ_{Total} 値や σ_{Na^+} 値では説明ができないため、実際の電池反応が起きている電極/電解液界面近傍ではバルク電解液とは異なる現象が存在すると考えられる。

そこで、筆者らは、顕微ラマン分光分析装置および専用の電池

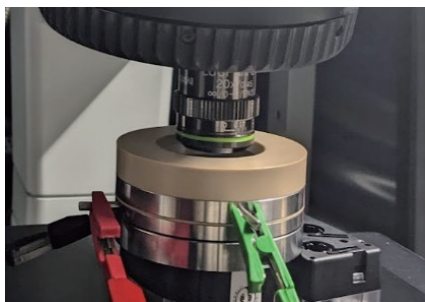


図4 その場ラマン分光分析の実験システム外観

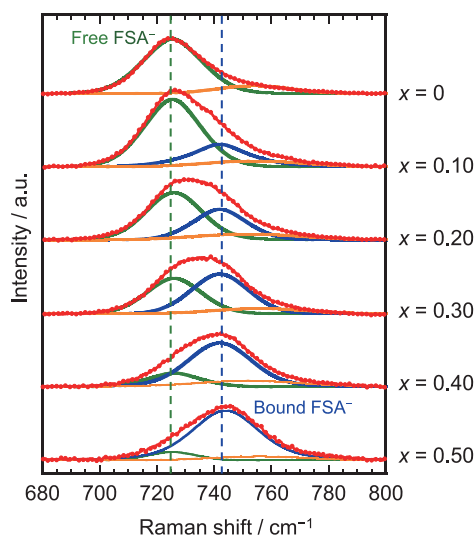


図5 $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体 ($x(\text{Na}[\text{FSA}]) = 0-0.50$)のバルク中におけるラマンスペクトル¹³⁾

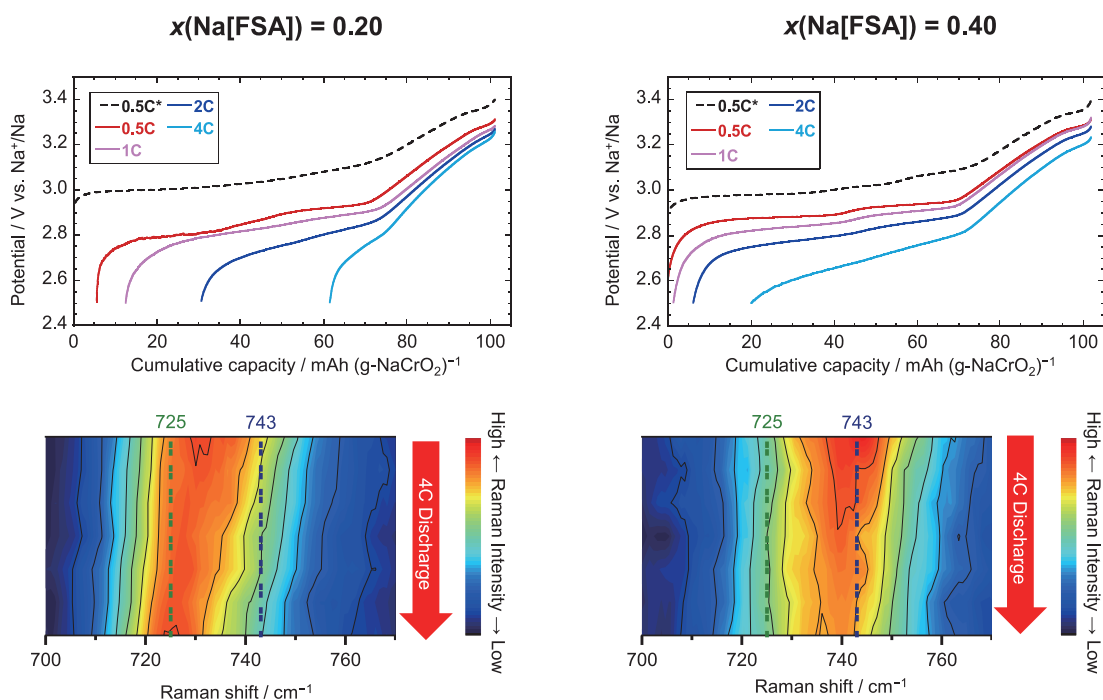


図6 異なるナトリウム塩濃度の電解液を用いた際の Na/NaCrO_2 セルの放電曲線(上)および各放電状態における NaCrO_2 電極近傍の電解液のラマンスペクトル(下)¹³⁾

セル(図4)を用いて、電極／電解液界面近傍における電解液の局所分析を試みた¹³⁾。Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体では、ラマンスペクトル中の波数領域720-750 cm⁻¹付近に現れるFSA⁻アニオンのS-N-S対称伸縮振動に由来するバンドによって、分析点におけるNa⁺濃度の変化を検知することが可能である。まず、バルク電解液についてラマン分光分析を行うと(図5)、純粋な[C₃C₁pyrr][FSA]では、725 cm⁻¹付近にラマンバンドが現れた。これはイオン間相互作用の弱い状態にある、いわゆるフリーなFSA⁻(free FSA⁻)に由来する。ナトリウム塩濃度の増加に伴って、FSA⁻とNa⁺の相互作用が発生し、徐々に高波数側にシフトした。これらのバンドは、725 cm⁻¹付近の“free FSA⁻”と743 cm⁻¹付近の“bound FSA⁻”の二つに分離することができる。その後、各バンドの積分強度を解析することにより、[Na(FSA)₂]⁻のような錯アニオンを形成していることが明らかとなった¹³⁾。

続いて、ナトリウム塩のモル分率 $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20, 0.40$ の電解液で、ナトリウム金属を参照電極に用いたNa/NaCrO₂三極式ラマンセルを構築し、60 °Cにおいて電池試験を行いながら、NaCrO₂電極／電解液界面近傍の電解液についてラマンスペクトルを取得した。NaCrO₂は層状酸化物であり、充電および放電時には、CrO₆八面体で形成される層間に存在するNa⁺の脱離反応および挿入反応がそれぞれ起こる。すなわち、放電時には電極／電解液界面近傍においてNa⁺イオンが消費される。図6に示すように、実際に界面近傍の局所領域では、放電時において

FSA⁻に由来するラマンバンドが低波数側にシフトした。特に、ナトリウム塩濃度の低い電解液では大きなシフトが確認され、最終的にはfree FSA⁻に近い状態、すなわちNa⁺イオンがほとんど枯渇状態に至った。一方で、ナトリウム塩濃度を高めた電解液では、わずかなシフトは確認されたものの、放電終了時でもNa⁺イオンの枯渇には至らなかった。

以上を総合的に考えると、バルク電解液のイオン伝導率が低下したにもかかわらず、電池性能が向上する現象は、電極／電解液界面近傍においてNa⁺イオン枯渇が抑制されたことが主要因であり、言い換えると濃度分極の効果が支配的であると考えられる。

カリウム二次電池の開発

03

カリウム二次電池は、2004年に発表された先駆的な研究¹⁴⁾があるものの、盛んに報告されるようになったのは2015年頃からである。カリウム二次電池用イオン液体電解液に関しては、2017年に筆者らがFSA系イオン液体を初めて報告した¹⁵⁾。カリウム系電解液の興味深い点は、その電極電位と物性である。水溶液系における標準水素電極を基準したときのアルカリ金属電極電位は有名であり、 $E(\text{Li}^+/\text{Li}) \approx E(\text{K}^+/\text{K}) - 0.1 \text{ V} \approx E(\text{Na}^+/\text{Na}) - 0.3 \text{ V}$ の電位関係は、論文・書籍等に頻繁に登場する。しかし、実際に二次電池に用いられるのは有機溶媒やイオン液体であることも多く、これらの電解液についてどのような電位関係であるかを把握することが重要である。

そこで、M[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (M = Li, Na, K; モル分率 $x(\text{M[FSA]}) = 0.20$)イオン液体の25 °Cにおける電気化学窓をサイクリックボルタンメトリー(CV)により測定した。電位基準としてしばしば用いられるフェロセニウムカチオン／フェロセン(Fc^+/Fc)酸化還元対で較正した結果を図7に示す。還元限界はアルカリ金属の析出であり、酸化限界はFSA⁻アニオンの不可逆的な分解と考えられる。酸化限界電位は、アルカリ金属イオンの種類によらずほぼ一定であった。CV測定から求められたアルカリ金属の電極電位はカリウムが最も低く、リチウムおよびナトリウムはそれより0.24 Vおよび0.35 V高い結果となった。すなわち、水溶液中における電極電位と比較すると、リチウムとカリウムの序列は逆転しており、リチウムとナトリウムの電位差は約0.1 Vに狭まっている。このように、電解液の種類によって電極電位が大きく変化する可能性がある点には注意が必要である。得られた電気化学窓は、カリウム系で最も広く、イオン液体を用いることで高起電力を持つカリウム二次電池を構築できる可能性がある。表1にいくつかの電解液中におけるアルカリ金属の電位関係をまとめた^{15, 16)}。イオン液体以外の溶媒については、実測値ではなく熱力学計算によって算出されている。また、便宜上リチウム金属の電位を0 Vと表記したが、異なる電解液中の $E(\text{Li}^+/\text{Li})$ が等しいことを意味しているわけではない。このように、イオン液体

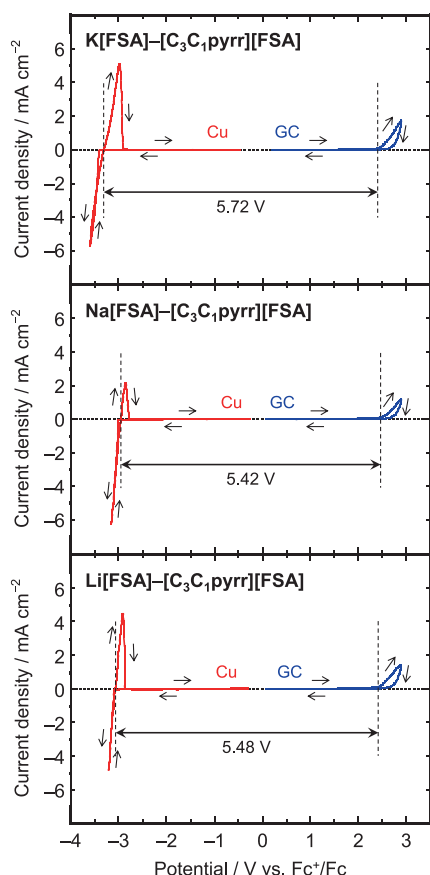


図7 M[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体 (M = Li, Na, K; モル分率 $x(\text{M[FSA]}) = 0.20$)の電気化学窓測定結果¹⁵⁾

のみならず、一部の有機溶媒中においても、 $E(\text{Li}^+/\text{Li})$ と $E(\text{K}^+/\text{K})$ の序列は逆転していることが分かる。表2に $\text{M}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; モル分率 $x(\text{M}[\text{FSA}]) = 0.20$)イオン液体の25 °Cにおける物性値を示す^{12, 15, 17)}。カリウム系イオン液体のイオン伝導率は、ナトリウム系よりも高く、リチウム系に匹敵することが分かる。

このような特徴を持つイオン液体を用いて、様々な電極材料の性能評価を進めている。まず、対極にカリウム金属を使用した二極式コインセルを用いて、グラファイト電極の負極材料としての性能評価を行った(図8)¹⁸⁾。グラファイト負極の理論容量は、満充電時の KC_8 相形成を基準に 279 mAh g^{-1} と算出される。40 °Cにおけるレート特性試験の結果、0.2Cレート(= 55.8 mA g^{-1})では理論値の95%程度に相当する 260 mAh g^{-1} 以上の放電容量が得られ、1Cレートにおいても約 230 mAh g^{-1} の可逆容量を維持していた。続いて、同じセルを用いてサイクル特性試験を行ったところ、200サイクル以上にわたって劣化することなく安

定した挙動を示した。他にも、スズ負極¹⁹⁾やマンガン系層状酸化物正極²⁰⁾が、イオン液体を用いることで有機溶媒系電解液の場合に比べて優れた性能を示すことを明らかにした。これは、本質的にイオン液体が有機溶媒よりも電気化学的に安定であることを意味しており、カリウム二次電池におけるイオン液体電解液の優位性を示すものである。

表1 代表的な電解液中におけるアルカリ金属の電極電位の関係 (25 °C)^{15, 16)}

Electrolyte	Redox potential / V vs. Li^+/Li		
	$E(\text{Li}^+/\text{Li})$	$E(\text{Na}^+/\text{Na})$	$E(\text{K}^+/\text{K})$
$\text{M}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$	0	0.11	-0.24
PC	0	0.23	-0.09
AN	0	0.17	-0.15
Water	0	0.326	0.104
EtOH	0	0.36	0.16
DMF	0	0.33	0.10
NMP	0	0.53	0.35
DMSO	0	0.35	0.13

PC = propylene carbonate, AN = acetonitrile, EtOH = ethanol, DMF = *N,N*-dimethylformamide, NMP = *N*-methylpyrrolidone, DMSO = dimethyl sulfoxide

表2 $\text{M}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体の物性値 (25 °C)^{12, 15, 17)}

M	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	$\eta / \text{mPa s}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	E.W. / V
Li	5.0	71.0	1.4022	5.48
Na	3.6	95	1.4127	5.42
K	4.8	78.2	1.4198	5.72

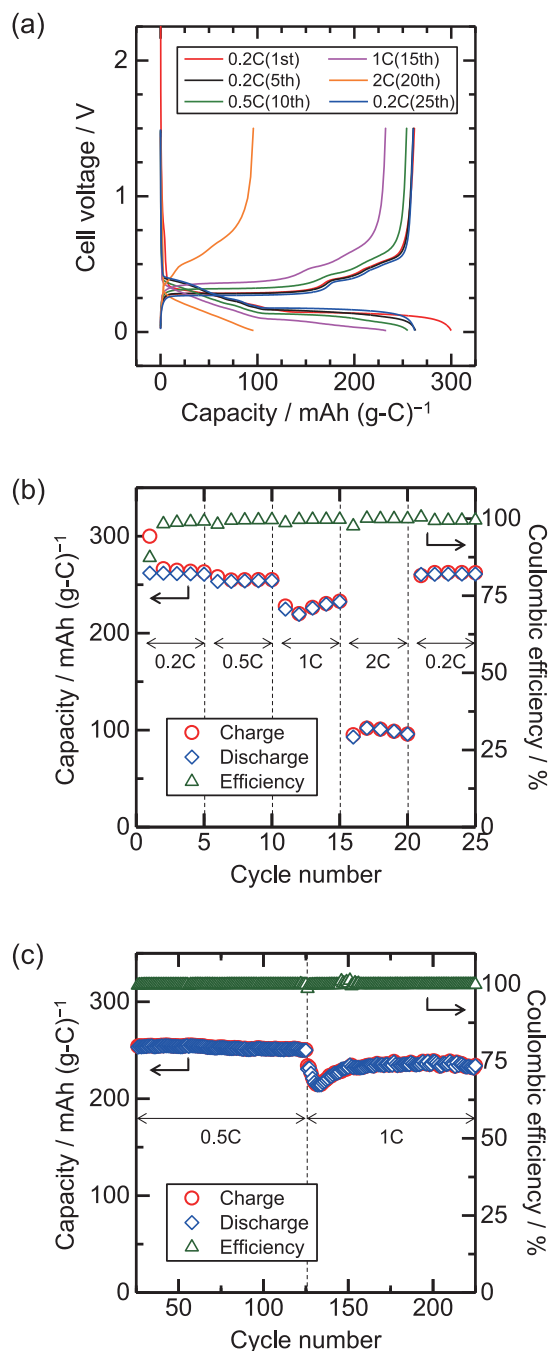


図8 $\text{K}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体におけるグラファイト負極の充放電試験結果。(a,b)レート特性試験、(c)およびサイクル特性試験¹⁸⁾

おわりに

04

ナトリウム二次電池の研究開発は、最近20年間で大きく進展し、筆者らのグループを含めてイオン液体電解液の報告も数多く行われてきた。これまでの検討によってナトリウム二次電池の性能は実用レベルに到達しつつある。カリウム二次電池の研究は、本格的に始まってから未だ10年程度であるが、既に様々な材料が報告されている。ナトリウム二次電池と比較した際に、電解液のイオン伝導率や電気化学窓などに優位性はあるものの、実用化を見通せる電池容量や起電力を生み出す電極材料の開発は十分ではなく、今後も取り組みを続ける必要がある。現在は大型蓄電池として鉛蓄電池やリチウムイオン電池などが主に用いられているが、エネルギー自給率の低い日本としては、今後は再生可能エネルギーを様々な二次電池と組み合わせ利用していく必要があると考えられる。安全性と性能が求められる大型蓄電池に用いる電解液として、今後もイオン液体の可能性を追求していきたい。

参考文献

- M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem. Rev.* 2017, 117, 7190–7239.
- D. R. Vissers, Z. Tomczuk, and R. K. Steunenberg. A Preliminary Investigation of High Temperature Lithium/Iron Sulfide Secondary Cells. *J. Electrochem. Soc.* 1974, 121, 665–667.
- H. Sakaebe and H. Matsumoto. *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for Li battery. *Electrochem. Commun.* 2003, 5, 594–598.
- M. Yamagata, K. Tanaka, Y. Tsuruda, Y. Sone, S. Fukuda, S. Nakasuka, M. Kono, and M. Ishikawa. The First Lithium-ion Battery with Ionic Liquid Electrolyte Demonstrated in Extreme Environment of Space. *Electrochemistry* 2015, 83, 918–924.
- R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, and T. Nohira. Thermal Properties of Mixed Alkali Bis(trifluoromethylsulfonyl) amides. *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 355–358.
- K. Kubota, T. Nohira, and R. Hagiwara. Thermal Properties of Alkali Bis(fluorosulfonyl)amides and Their Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 3142–3146.
- T. Nohira, T. Ishibashi, and R. Hagiwara. Properties of an intermediate temperature ionic liquid NaTFSA-CsTFSA and charge-discharge properties of NaCrO₂ positive electrode at 423 K for a sodium secondary battery. *J. Power Sources* 2012, 205, 506–509.
- A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa. Intermediate-temperature ionic liquid NaFSA-KFSA and its application to sodium secondary batteries. *J. Power Sources* 2012, 209, 52–56.
- L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, and J. Yamaki. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A536–A543.
- A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, and K. Nitta. Performance validation of sodium-ion batteries using an ionic liquid electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* 2016, 46, 487–496.
- T. Yamamoto, K. Mitsuhashi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, and T. Nohira. Probing the Mechanism of Improved Performance for Sodium-ion Batteries by Utilizing Three-electrode Cells: Effects of Sodium-ion Concentration in Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochemistry* 2019, 87, 175–181.
- K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara. Thermal and Transport Properties of Na[N(SO₂F)₂]-[*N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium][N(SO₂F)₂] Ionic Liquids for Na Secondary Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 7648–7655.
- Y. Ishio, T. Yamamoto, K. Manabe, and T. Nohira. In-Situ Raman Spectroscopic Analysis of Factors Improving Discharge Rate Capability of Na-Ion Batteries with FSA-Based Ionic Liquids. *Electrochemistry* 2024, 92, 043017.
- A. Eftekhari. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. *J. Power Sources* 2004, 126, 221–228.
- T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira. Physicochemical and Electrochemical Properties of K[N(SO₂F)₂]-[*N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium][N(SO₂F)₂] Ionic Liquids for Potassium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 18450–18458.
- Y. Marcus. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 3 – Standard potentials of selected electrodes. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1129–1132.
- T. Yamamoto and T. Nohira. Amide-Based Ionic Liquid Electrolytes for Alkali-Metal-Ion Rechargeable Batteries. *Chem. Rec.* 2023, 23, e202300169.
- T. Yamamoto, A. Yadav, and T. Nohira. Charge-Discharge Behavior of Graphite Negative Electrodes in FSA-Based Ionic Liquid Electrolytes: Comparative Study of Li-, Na-, K-Ion Systems. *J. Electrochem. Soc.* 2022, 169, 050507.
- T. Yamamoto and T. Nohira. Tin negative electrodes using an FSA-based ionic liquid electrolyte: improved performance of potassium secondary batteries. *Chem. Commun.* 2020, 56, 2538–2541.
- K. Jiao, T. Yamamoto, H. Kiuchi, H. Zhao, and T. Nohira. Mn-based Transition Metal Oxide Positive Electrode for K-Ion Battery Using an FSA-based Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 100510.

受理日：2025年2月4日

試薬自主規格書刊行からJIS規格に至る 歴史的見解

A Historical View from the Publication of the Voluntary Standards
for Reagents to the JIS Standards

堀 順一 Junichi Hori

関東化学株式会社
生産本部 草加工場 試薬生産技術部
Reagent Manufacturing Technique Sect.
Soka Factory Production Division Kanto Chemical Co., Inc.

キーワード

JIS規格、試薬の自社規格書

01 はじめに

試薬(試験研究用薬品)とは、「化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)」において「化学的方法による物質の検出若しくは定量、物質の合成の実験または物理的特性の測定のために使用される化学物質」と定義され、広く利用されている。これらの試薬は、化学的性質から有機試薬と無機試薬等に区別されるが用途に合わせて一般用試薬、特定用試薬、標準物質などにも大別されている。さらに各社各様に細分化されているが、一般用試薬として用途を限定せず汎用される試薬の多くはJIS(日本産業規格:1949年に日本工業規格が施行され2019年に法改正に伴い日本産業規格に改称された)によって規格と試験法が定められ、品質管理されている。JIS試薬においては、各社とも統一の規格で管理されていることが、安定供給されている所以のひとつである。

1941年以前の時代には、民間による規格に基づき試薬が流通されていた。時代背景を踏まえ、軍需用途などをきっかけに政府購入規格や試験規格などが定められ、時代と共に試薬は大きく発展し標準化(規格化)されてきた。

本稿では、明治時代に試薬業が産声をあげた時代から、当社が設立された第二次世界大戦の時代まで、試薬の沿革を業界視点で大まかに遡り、その品質管理について概観する。特に、化学史の中でこれまで等閑視されてきた試薬の自社規格書にスポットを当て、特級(GR)、1級(EP)といった試薬に独特な等級の起源についても紹介する。

02 日本の試薬業のあけぼの

日本の試薬業は、明治初期に医薬品卸業による副業から始まったとされている。かつて、医薬品卸業は薬種問屋といい、現在の東京日本橋本町界隈にあった越前屋杉本宗吉商店、島久商店や大阪道修町の七里薬舗といった有力薬種問屋が副業で試薬を取り扱い始めたのが日本の試薬業のルーツである。明治十年代以降に、このような薬種問屋で勤務していた社員が試薬業のノウハウを修得し、のちに独立する流れが見られた。このため、日本の試薬業は古い会社でもその起源は明治中期以降であって、これより古い会社は存在しない。

明治時代には試薬の市場は小さく、当時の試薬は基本的に輸入品に依存していた。試薬を製造するメーカーは、大阪道修町にあった石津薬舗((株)石津作商店を経て2001年に石津製薬(株)として事業終了)、東京千駄ヶ谷にあった入江製薬所(現 日本無機化学工業(株))などごく少数にとどまり、製造規模も小さなもので、輸入品の隙間を埋めていたと考えられる。

03 成り行き品質から実績値標記へ進化

1914年7月に始まった第一次世界大戦は、戦場から離れた日本にも大きな影響を及ぼした。日本は8月に化学大国ドイツに宣戦布告したが、間もなく日本にとって深刻な事態となった。欧州の戦場が拡大し、試薬や当時洋薬と呼ばれた医薬品、染料等の化学薬品全般の輸入が途絶して極端な品不足となり、相場が著しく高騰したのである。このような状況から、日本ではようやく化学薬品メーカーを立ち上げる機運が高まり、大正時代の中頃に染料、医

薬、試薬など化学薬品の製造を業態とする企業が多数設立された。このなかで特筆される試薬メーカーは、1915年に設立された中村医薬研究所であった。当時、東京薬学校(現 東京薬科大学)の校長だった丹波敬三(1854-1927)が、医薬品や試薬の品不足を憂い、実業家の中村精七郎(1872-1948)に出資要請して設立された企業で、良質な医薬品や試薬を供給したとされている。しかし、この時期に設立されたその他の試薬メーカーは製造技術が稚拙で、海外製の試薬と比較すると品質は相当に劣っていたという。それでも空前の大戦景気のなか、日本の化学薬品産業はひとつの活況を呈したのであった。

1918年11月に第一次世界大戦は終結し、化学薬品の相場はその後しばらく高値を維持していたが、化学薬品が海外より輸入され相場は暴落した。その結果、品質面で競争力のない日本の試薬メーカーを含む化学薬品メーカーは存亡の岐路に立たされ、大戦不況にも揺さぶられて多くの化学薬品メーカーが倒産していった。前述の中村医薬研究所も、規模縮小を経て1920年に清算となった。ただし、経営形態を変えて生き残った試薬メーカーはいくつかあり、中村医薬研究所は、調源次郎の個人経営による日本純薬研究所(N.P.C.)に転換して事業を継続した。同社製の試薬は中村医薬研究所時代の高品質を維持し、ラベルにその純度を示したという。実際に、どのような純度表記だったかは不明だが、日本製試薬で製品に品質を標記した最初期のケースとして注目される。この頃は、試験成績書で純度を示すことは行われていなかったようである。

昭和直前の1924年、当社前身会社のひとつである東京日本橋本町にあった小島義忠商店は、業界紙へ試薬の広告を掲載し、以下のような様式の試験表を試薬に添付していると謳っている。

試験表
鹿印鹽化加里 一廿
硫酸鹽なし
鹽素酸鹽なし
硝酸鹽なし
カルシウム鹽なし
有機物なし
重金属なし

大正時代においては、分析化学が発展途上にあり、試薬の純度表記は現在のような重量パーセント表記ではなく、主要な不純物について「〇なし」という大まかな限度試験規格による試験成績書が用いられていた。品質目標はまだ不明確だったが、大正後期には顧客に試薬純度を明示して販売する業者が複数現れた。この時期の試薬品質は依然として成り行きに任される部分が多かったが、不純物標記や簡単な試験成績書の添付など、実績値を表示する取り組みは、品質管理の第一ステップとして一定の進歩を遂げた。

04 欧州試薬会社の品質管理が日本の試薬会社に与えた影響

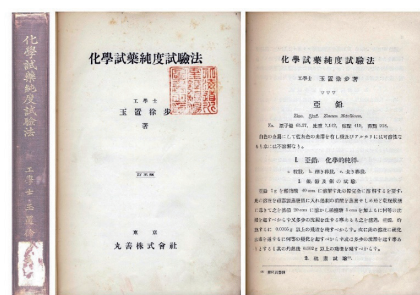
明治時代から第一次世界大戦の開戦前まで、日本で販売された試薬の多くは、欧州の輸入品であった。欧州には多数の試薬会社が存在し、高品質で名声を持つ試薬メーカーとして、ドイツのE. Merck社、Schering Kahlbaum社、Dr. Theodor Schuchardt社、Dr. G. Grubler社などがあげられる。年配の読者諸賢には、メルク以外のカールバウムやグリュブレルの名を記憶している方もいるかもしれない。E. Merck社のCarl Krauchは、試薬に含まれる不純物の規格と試験法を定め、1888年『Die Prüfung chemischer Reagenzien auf Reinheit』という規格書として出版した。E. Merck社は、この規格に適合した品質の試薬を、『Guaranteed Reagent “保証された試薬”』という等級で販売し、規格と試験法を書籍で公開することで、品質を保証した。この取り組みにより、E. Merck社の試薬は高く評価され、当時の日本市場でも圧倒的な支持を得ていた。

日本の試薬メーカーの多くは、E. Merck社の試薬を範として品質の改良を進めた。また、E. Merck社やSchering Kahlbaum社が導入していた試薬の等級制は、大正後期より日本の試薬業にも取り入れられExtra Pure (EP)等級が「最純」と模倣され、昭和初期にGuaranteed Reagent (GR)が「保証」等の名称で製品化された。このように、試薬の等級制度は大正から昭和にかけて日本に導入され、その後、日本の試薬業界に深く根付くことになった。

05 日本の試薬規格書の始まり

欧州の試薬会社が展開した販売戦略を踏まえ、日本でも品質管理の確立に向けた動きが大正時代の終わり頃から本格化しはじめた。

5-1. 化学試薬純度試験法(玉置徐歩／丸善書店)



化学試薬純度試験法 改訂1版

東京帝国大学を卒業後、日本グリセリン工業(株)に勤務していた玉置徐歩は、1926年に『化学試薬純度試験法』という書名で試薬規格書を編纂し、丸善書店から4円で販売した。本書は日本で最初に刊行された試薬の規格書として認知されており、E.

Merck社の規格書『Die Prüfung Chemischer Reagenzien auf Reinheit』を翻訳し、内容を一部改良した371品目掲載の規格書である。

著者の玉置徐歩は試薬会社に在籍した記録はなく、試薬業界の人物ではなかったとみられる。玉置徐歩は本書を刊行後、ドイツに渡航して弁理士資格を取得し、ドイツ人の妻を迎えて、ベルリンで玉置徐歩事務所を開設、1938年の帰国後は東京で国際特許事務所を開業するなど試薬から離れたが、その華麗な活躍がうかがわれる。

06 日本の試薬会社が刊行した自社規格書

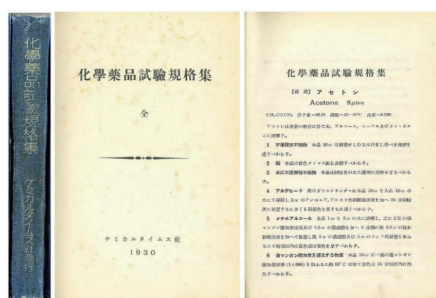
玉置徐歩が著した「化学試薬純度試験法」は、E. Merck社の規格を踏襲したものだったが、日本の試薬メーカーも、E. Merck社の製品品質に追いつくことが、一流メーカーへの道であった。折しも、日本の総合試薬メーカー各社は自社工場を整備し、供給能力を拡充していた時代であり、有力試薬メーカー四社が1930年から1939年にかけて、化学試薬純度試験法と同様、E. Merck社の規格書を参考に自社規格書を制定・刊行した。これらの規格書は書店での販売や、有償・無償頒布によって公開され、各社は規格書に基づいた試薬の品質保証を開始した。

各社は、技術レベルに応じた自社規格を制定し、GR(保証)やEP(最純)など等級を設定し、製品の品質を試験・保証した。この時代は戦前の短期間であったが、確かに存在した。ただし、規格試験法の多くは横並びであった。

以下に、戦前に日本の試薬会社が刊行・公開した自社規格書の全四冊について、当社所蔵品をもとに詳述する。

なお、自社規格を定め、これを非公開として製品の品質管理を行った試薬会社もあったことを附記しておく。

6-1. 化学薬品試験規格集(小島義忠商店／ケミカルタイムス社)



化学薬品試験規格集(初版)

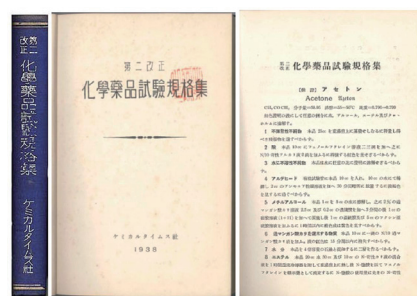
1930年10月、小島義忠商店は、日本の試薬メーカーとして最初に自社規格を制定・公開し、品質保証を行った。品質保証された試薬は「鹿印保証書付」として、試験成績書を添付したGR(保証)等級、ならびに試験成績書による品質保証なしのEP(最純)等級とP(純)等級で供給された。当規格はE. Merckの規格書を参考に

策定され、「化学薬品試験規格集」の書名で4円にて頒布された。本書はケミカルタイムス社を名義上の版元とした自費出版本で、ケミカルタイムス規格とも呼ばれた。

1930年に発刊された初版本には357品目が掲載され、GR(保証)227品、EP(最純)281品、P(純)53品、無等級3品が掲載されていた。

規格・試験法の策定は、同社社主の小島義忠(1890-1964)と、当時小島義忠商店に在籍した社員で行われ、著者は高島雅ほか計5名の個人名となっている。本書には社名の記載はなく、当時同社が販売を始めたGR(保証)試薬を紹介する広告等も一切みられない。掲載された規格の公平性を需要家にアピールする狙いとみられる。これに対し、1934年に小島義忠商店が刊行した鹿印試薬カタログには、各試薬製品欄に本書のページ番号を記載し、製品と試薬規格をリンクさせており、同社の戦略がうかがわれる。

当規格はその後改訂が進み、1936年10月には改訂版の「第二改正 化学薬品試験規格集」が刊行された。この版から、著者は小島化学株式会社試験部編に変更されている。後述する他社から出版された自社規格書では、いずれも会社名を掲出しておりその影響とみられる。



第二改正 化学薬品試験規格集(第三刷)

改訂版の収載数は565品目に増加し、GR(保証)326品、EP(最純)422品、P(純)3品、無等級2品であった。1938年7月には第二改正増刷版の第三刷が刊行された。

当規格が策定されたときの事情は、前島市太郎、特級品に就いて、The Chemical Times, 1950, 2, 10に僅かな記載があり、当社ウェブサイトのケミカルタイムス バックナンバーのサイト <https://www.kanto.co.jp/times/backno.html>で確認いただける。

6-2. ピペット印化学薬品試験法((株)石津作商店)



ピペット印化学薬品試験法(4版)

越前屋杉本宗吉商店から1879年に独立後、大阪道修町に店舗を構えた老舗試薬業の(株)石津作商店(旧石津薬舗)は、1934年4月、PRÜFUNG DER CHEMISCHEN REAGENZIEN AUF REINHEITというE. Merck社の規格書と同じ書名の自社規格書を刊行した。この規格書は顧客に無償配布され、1939年の第4版まで刊行された。収載品はGR(保証)等級のみの113品目であった。

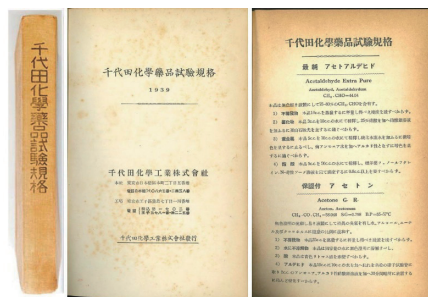
6-3. SSK化学薬品規格((資)小西宗七商店／紀伊国屋書店)



SSK化学薬品規格(初版)

石津作商店の規格書が出版された半年後の1934年9月、東京日本橋本町の老舗試薬業である(資)小西宗七商店(現 小宗化学薬品(株))が自社規格書を刊行した。本書は紀伊国屋書店より4円で販売され、試薬会社刊行の自社規格書として唯一の商業書籍である。初版のみとみられ、410品目が収載された。GR(保証)239品、EP(最純)313品、P(純)91品、無等級5品、写真用規格1品で各等級のバランスが良い規格集である。

6-4. 千代田化学薬品試験規格(千代田化学工業(株))



千代田化学薬品試験規格(初版)

小西宗七商店が、規格書を刊行した約五年後の1939年、当社前身の一社である千代田化学工業(株)が自社規格書を刊行した。当規格書はE. Merck社やロジンの規格書、日本薬局方を参考に作成され、4円で頒布された自費出版本である。玉置徐歩の規格書から本書に至るまで、無償配布品を除き価格は4円に設定されていた。

収載は401品目で、GR(保証)242品、EP(最純)342品、P(純)3品、無等級5品、写真用規格1品であった。本書出版の一年前に刊行された同社試薬カタログは、千代田化学薬品試験規格適合品である旨を謳っており、本書の刊行は予定より大幅に遅れたようだ。

07 試薬業界団体による共通規格の検討

日中戦争長期化の後に第二次世界大戦が勃発し、様々な工業製品の規格標準化が求められた。試薬の自社規格は試薬会社毎に若干異なるため、需要家の一部には不評であった。しかし、当時の時局は個別の規格を許容する状況ではなかった。試薬規格の統一は、東日本と西日本で別個に設立されていた試薬業の組合により、それぞれ1940年頃より統一規格を策定する研鑽が始まり、次項で述べる国策の一環として進められた。主要な試薬規格を列举すると下記のようになるが、戦時下に制定されたこれらの試薬規格は、戦災による焼失や散逸などでいずれも現存していない。そのため、今日では各試薬の具体的な規格を追うことは困難である。

- 1940年 東京化学薬品製造組合 65品目の試薬規格案を作成して関係者へ配布。
- 1940年 大阪化学用薬品協会 協定価格を設定する関係で88品目の試薬価格表と品位規格を策定。同年9月に大阪府当局から認可。次いで12月に56品、1941年10月に45品追加して大阪府より認可。
- 1941年 全国化学用薬品協会連合会 43品目を対象とした「東部、西部試薬工業会試薬標準規格」策定。これは、日本最初の統一試薬規格であった。業界主導で作成された当規格は、当時東京工業大学(現在の東京科学技術大学)助教授でのちの1977年に当社中央研究所初代所長となった加藤多喜雄(1903-1991)が監修し、1943年に500部謄写版で印刷され、1円70銭で頒布されたが運用されなかった。

08 戦争と生産統制に後押しされた基礎試薬360品規格の制定

1941年12月、日本海軍による真珠湾攻撃と米英への宣戦布告により時局は更に悪化した。試薬は軍需生産の基礎をなす重要な物質であることから、規格統一の必要性は更に高まった。

内閣が所管する技術院が1942年1月に設立され、1940年設立の(財)科学動員協会がその傘下となった。1942年10月に科学動員協会の下部組織として、学識経験者と試薬業関係者からなる試薬委員会(鈴木梅太郎委員長)が設立され、基礎試薬と称する360品目の共通試薬規格の討論が開始された。討議の途中で試薬委員会の所管が軍需省に変更され、さらに日本試薬統制株式会社の設立もあり、1944年1月に発足した試薬中央協議会が規格の検討を引き継いだ。規格は1944年10月に完成し、その刊行が計画されたが、1945年3月の東京大空襲で焼失し、多大な労力をかけて策定された共通規格書は刊行できなかった。ただし、戦時中に試薬委員会が刊行した学術誌「試薬研究」には、当規

格と思われる一部が掲載されており、従来の自社規格書より進歩した規格の片鱗を垣間見ることができる(表1)。

09 日本試薬統制(株)の設立と試薬等級の統一

戦時下では様々な工業製品において規格や仕様の統一が急務となり、試薬を供給する重要性はさらに増していった。商工省の計画により、試薬業の組合を基盤とした日本試薬統制(株)が設立され、同社を主体とする試薬の配給制度が導入された。

1943年2月、企画院第七部長であった藤澤威雄(1895-1964)を社長に迎え、試薬業各社の出資により日本試薬統制(株)が設立された。本社は東京の日本橋室町一丁目に、別館を日本橋本町三丁目の小島ビルに、西部支社を大阪の瓦町五丁目に設置し、まずは試薬の生産統制を開始した。のちに本社を小島ビルへ移し、1944年2月より試薬の配給制度を実施した。試薬業各社で製造された試薬は、まずは日本試薬統制(株)に納入され、顧客は日本試薬統制(株)に配給申し込みを行った。配給は、全国の試薬業や販売店など113店の指定配給所を経由して行われた。需要家が提出する配給申込書には、品名、等級(級別)、容量、

個数、用途を記載する様式が用いられた。メーカー名の記載欄はなく、需要家はメーカーを選べなかった。さらに、申込書の欄外には「用途ハ明細ニ記入スルコト。記入ナキモノニハ配給セズ。」とまで記載されていた。統制品でありやむを得ないことであった。

試薬の配給制度を実現するには、等級名の統一も必要であった。それまでの「保証」「最純」「純」「普」「工用」などの等級は、各試薬会社が個別に定めていたが、試薬規格の統一に伴い等級整理が必要と判断されたとみられる。当時、統制品の等級として普及していた名称には「一号」「二号」や、「特級」「一級」「二級」、さらには「特等」「一等」「二等」といったものがあったが、試薬の等級には、木炭や煎茶などに用いられていた「特級」「一級」「二級」の名称が採用された。「一号」「二号」という標記は、内容量の表記として用いられた。試薬の統制等級は表2のようになるが、旧等級と統制等級との整合は、試薬業各社で旧等級の位置付けが若干異なるので、大まかな推移として捉えていただきたい。また、このときにGRやEPの標記は試薬から一時的に姿を消したのである。

試薬という日本語の名称は、幕末に宇田川榕菴により創られたことは広く知られているが、長らく試薬という名前は定着せず、「化学用薬品」や「純正化学薬品」と言った呼称が使われていた。試薬という名称が正式に統一されたのは、戦時統制の時期であった。

表1 ジエチルエーテル試薬 規格の変遷

規格	化学試薬純度試験法 玉置徐歩 初版(1926)	化学薬品試験規格集 小島義忠商店 初版(1930)	ビベット印 化学薬品試験法 (株)石津作商店 初版(1934)	SSK化学薬品規格 (資)小西宗七商店 初版(1934)	千代田化学 薬品試験規格 千代田化学工業(株) 初版(1939)	基礎試薬規格 試薬中央協議会 未発行(1944)	日本薬品規格 新JES (1946)
等級	—	保証	保証書付	保証付	保証付	特級品	特級品
比重	—	—	—	—	—	0.720-0.722	0.720-0.722
沸点	—	—	—	—	—	34-35°	34-35°
留分	—	—	—	—	—	—	—
水分	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	限度内	限度内
不揮発分	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	0.002 %以下	0.002 %以下
遊離酸	—	—	—	—	—	0.0014 %以下	0.0014 %以下
過酸化物	—	—	—	—	—	限度内	限度内
過酸化エチル、 過酸化水素、オゾン	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	—	—
アルデヒド、 ビニルアルコール	試験適合	—	—	—	—	—	—
アルデヒド、エタノール、 ビニルアルコール	—	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	—	—
アルデヒド	—	—	—	—	—	限度内	限度内
アセトン	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	限度内	限度内
硫黄化合物	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	試験適合	—	—

※ 限度内という用語は戦中の基礎試薬規格制定時から用いられた。本表ではそれ以前に制定された規格に対して試験適合という語を便宜上用いた。

表2 汎用試薬等級の変遷

欧州試薬の等級	大正時代から戦前	統制等級	戦後のJES	現在
Guaranteed Reagent・(GR)	保証、証明書付・(GR)	特級	特級、(GR)	特級、(GR、㊞など)
Extra Pure・(EP)	最純・(EP)	一級	一級、(EP)	1級、(EP、㊞など)
Pure・(P)	純・(P)	二級	二級、(P)	
その他	普・工用		化学用、(CP)	

ところで、「特級」や「一級」といえば試薬だけでなく、現在五十歳代以上の上戸の読者諸賢には、特級と称された清酒やウイスキー、国鉄の駅売店や中距離列車内でお馴染みだった二級酒のカップ酒をご記憶の向きもあると思われる。平成の始め頃まで存在した日本酒の等級制度は、一見試薬の等級と似たものだったが、その起源は統制というより、同じく戦時中に行われた税制標準化を第一目的に制定されていた。

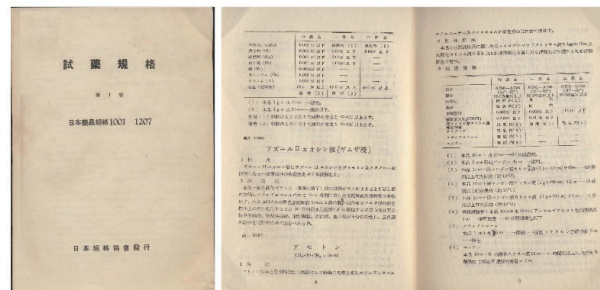
日本試薬統制(株)では、各社から納入された試薬の検定も行っていたとされる。戦時中に製造されたと推測される試薬の現物には、一級や二級の押印が捺されているラベルや、日本試薬統制(株)の社名と特級などの等級が印刷された丸型ラベルが追加貼付された試薬が散見される。これらの現物から、同社は納入された試薬の一部を分析検定し、現在の「値付け」に相当する等級判定を行っていたと推定される。

日本試薬統制(株)は、1942年に制定された企業整備令に基づき、当時国策で進められた企業合併を業界組合と調整して推進する役割も持たされていた。しかし、試薬業界では企業整備が進捗せず、戦時中に合併で設立された試薬会社は当社を含めて数社に留まり、終戦を迎えている。日本試薬統制(株)は、戦時中に試薬の標準化や生産性向上に重要な役割を果たしていたが、終戦で役割を終え1945年に清算開始された。戦時国策会社であったため、詳細な資料はほとんど残されておらず、その全貌を解明することは困難である。



左 日本試薬統制株式会社 藤澤威雄社長
右 当社前身の一社である第一化学工業所の試薬ラベル
第一磷酸ソーダという試薬名の左に、二級と押印されている。

といった戦前の等級名が復活することはなかった。当規格書に個々の試験法は収載されなかったが、1946年という終戦直後に試薬規格の標準化が成し遂げられたのは、昭和初期の自社規格から、戦中の規格統一に伴う研鑽を積み重ねた成果であった。



試薬規格 日本薬品規格 第1巻(日本規格協会)

1949年の工業標準化法施行に伴い、試薬JIS規格の制定が進められた。この過程では、既存のJESの番号変更によるJISへの移行と、あらたに規格試験法を定めてJISに収載する品目が整理された。そして、1954年には537品が試薬JISとして一本化された。JISの等級名は統制等級を継承し、日本の試薬等級として定着した。一方、JISに収載されなかった品目については、試薬業各社で再び自社規格を定め、品質管理を行うようになった。また、戦後に多くの試薬会社が、GRやEPという表記の慣用的な使用を再開した。終戦直後の混乱した世相のなか、試薬品質は大いに乱れ、粗悪品も流通した。そのような状況下で戦前に高品質であった日本製GR試薬への回帰願望が強まり、需要家を含めてGRやEPの名称が慣用され続けたと考えられる。

その後、試薬JIS規格は、様々な用途別試薬へ広がり、「1級」「2級」規格の基本廃止など多くの改訂が行われた。そして、2019年に日本工業規格は日本産業規格へと名称を変更し、現在に至っている。

10 終戦と復興 JES規格とJIS規格の制定

終戦後の1946年、試薬規格を技術院で制定することになり、技術院工業品規格統一調査会第二部会に第203委員会が設置された。この委員会では、戦時中に試薬中央協議会が定めた360品目の基礎試薬規格や、日本試薬統制(株)の検定実績を考慮しながら、試薬規格の審議が進められた。委員長には、のちに1951年に当社に入社された斯波之茂(1897-1976)が就任した。

1946年9月、商工省工業標準調査会化学部会試薬委員会より日本標準規格(新JES)として「試薬規格・日本薬品規格」が制定された。そして、1948年に日本規格協会から規格票第1巻～第4巻が頒布された。この規格は戦時中の360品から増補され、531品に拡充された(日本試薬規格1001～1531)。また、この規格でも「特級」や「一級」などの統制等級名が用いられ、「保証」や「最純」

11 おわりに

等級制度とともに、欧州の試薬会社から導入された日本製試薬の品質管理は、自社規格書の出版という華やかな側面を持っていた。その後、戦争を背景に規格統一が進み、現在の試薬JIS規格に変遷していった。

科学技術の進歩、産業の発展、生活環境の維持・向上、あらゆる分野において、試薬はその礎として機能している。「全ては試薬から」始まることから、基盤産業として品質管理を推進していきたい。

受理日：2025年3月21日

キーワード解説

■ 次世代電池

従来のリチウムイオン電池を超える性能や特性を備えた新しい電池技術の総称。代表的なものとして、全固体電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、ナトリウムイオン電池などが挙げられる。これらの電池は、高エネルギー密度、安全性の向上、長寿命といった特長を持ち、電動車やポータブル電子機器などへの実用化が期待されている。

脱水溶媒

特長

有機合成から素材研究まで使用できる
幅広い水分規格値を保証

充填ガスに
アルゴンガスを使用



グレード	保証値	水分値	溶存酸素量 (O ₂ として)
脱水溶媒 -Super ² plus-		1ppm 以下	1ppm 以下
脱水溶媒 -Super ² -		1ppm 以下	-
脱水溶媒 -Super plus-		10ppm 以下	1ppm 以下
脱水溶媒 -Super-		10ppm 以下	-
脱水溶媒		20 ~ 50ppm 以下	-

脱水溶媒 -Super² plus-

脱水溶媒 -Super²-

脱水溶媒 -Super plus-

脱水溶媒 -Super-

脱水溶媒

当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。

ケミカルタイムス URL

<https://www.kanto.co.jp/times.html>

関東化学 URL

<https://www.kanto.co.jp/>

2次元バーコードはこちらです ▶▶



※無断転載および複製を禁じます。

 関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者：菅 孝剛

2025年4月発行