

キャパシタ/二次電池セッション：3 B

キャパシタ蓄電システムの主要な課題

(株)岡村研究所 岡村迪夫 URL: <http://www.okamura-lab.com/>

〒232-0006 横浜市南区南太田 2-19-6

まえがき

欧米でのキャパシタ蓄電への認識は未だ低い。我が国では本稿で述べる「蓄電電気二重層キャパシタと電子回路を組み合わせた蓄電システム **ECaSS®** (Energy Capacitor Systems)」の実用化をはじめ、他にも活発な活動が見られるが、これ等は世界に波及したわけではなく、本会のキャパシタのセッションも一つだけでしかも電池と合同という小規模な扱いとなった。前向きに言えば、キャパシタ蓄電とその実用化について、我が国は世界をリードしていると表現することもできよう。

必要とあれば弊社ホームページで英文原文の改訂版を参照できるので、ここではテキストの邦訳でなく実際の講演内容をまとめ、セッションの概要や反響を報告の後に添付する。

1. 会場の状況と参加者

次々回のEVS-22は横浜だというので、開催する側に立って考えると、大変なご苦勞であったと思う。ベルリンに比べて釜山が小規模になったと感じ、ロサンジェルスはさぞ大規模になるだろうと予測したが規模の点ではそれほど大きくはなかった。会場施設の2箇所に分かれた4つの講演会場が分散し、4つ平行で行なわれるシンポジウムのハシゴをするには、広過ぎて不便だった。

今回から新企画で登場した”Small Lecture”は、要するに前説付きのポスターセッションだが、ポスター展示に直接集まる従来方式の方が簡便なように思った。これは前説を述べる会場が遠かったり、掲示と異なっていて見つからなかったりしたことも関係している。

2. 発表のセッション

筆者らの発表3Bは2日目、11月18日の朝8:00からだが、早朝7:00からの著者ミーティングで座長との顔合わせがあった。座長は堀洋一東大教授で講演者はホンダの沖さん、Gregory Plet, Roger Stanislawskiと筆者。外国開催の国際会議で日本人の方が多いという珍しい組み合わせになった。

講演者は一人約5分の質問時間を持つが、座長の判断で最後にまとめて任意の人に質問する方式とした。その結果として、筆者のナノゲートキャパシタに多くの質問が集中した。

筆者の講演では論文の締切日の関係で含まれていなかった、10月2日に発表した日本電子(株)によるナノゲートキャパシタに関して、最後の5分間3枚のスライドで概要を述べた。本会の出席者が必ずしも同分野の専門家ではないので短時間に正確な理解は困難であったろうが、事の重大さを認識した聴衆は多く、筆者は滞在期間中いたるところで、通路といわず食卓といわずエレベータの中まで質問攻めに会い、すっかり疲れた。

3. 講演内容の記録

電子回路と電気二重層キャパシタを組み合わせた蓄電システムは 1992 年に講演者が発案し、そのご **ECaSS®** (Energy Capacitor Systems) と命名されました。本日はこの蓄電システムに関し、見落とされがちな次の 3 つの課題を述べ、最後に臨時ニュースを一つご報告します。




- ①直列キャパシタの問題
- ②PC と AN, 電解液の問題
- ③エネルギー密度と内部抵抗の選定

ECaSS は既に机上の理論ではなく、このキャパシタ蓄電システムを用いた世界で最初の、実際の製品が生産されています。その実例の一つは日産ディーゼル工業によるキャパシタハイブリッドトラックです。その 1 号車は東京都の日通に 2002 年 6 月に納入され、既に一年を越えて稼動中です。

もう一つの実例はホンダ FCX で、これは当セッションの最初のスピーチで述べられたように、世界で最初の、燃料電池と電気二重層キャパシタによるハイブリッド電気自動車です。この車は米国では最初にロスアンゼルス市へ 2002 年 12 月 2 日に納入されました。


Capacitor Storage Systems

- Behavior of serially connected capacitors and their control methods
- Characteristics and safety of PC and AN based electrolytes
- Design of capacitors for optimum internal resistance and energy density

EVS20 Okamura Lab. 1

Parallel Capacitor Hybrid Truck




EVS20 Okamura Lab. 2

Fuel Cell + Capacitor Hybrid

```

    graph TD
      AS[Air Supply System] --> H1[Humidification]
      H1 --> FCS[Fuel Cell Stack]
      FCS --> DM((Drive Motor))
      FCS --> H2[Humidification]
      H2 --> HPT[High Pressure Hydrogen Tank]
      FCS --> CS[Cooling System]
      CS --> FCS
      EDLC[EDL Capacitor] <--> DM
      
```



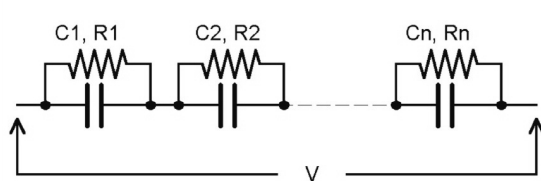
EVS20 Okamura Lab. 3

ここから先はキャパシタ蓄電に関する技術的な課題を扱います。

直列にしたキャパシタを用いる蓄電システムにおいて、ECaSS で用いている方法では、世間一般のいわゆる「電圧バランス」の方法に比べて、同じキャパシタ列から約2倍のエネルギーを出し入れが出来ます。

その前提となる回路と計算式をスライド4に示しました。第1項が漏れ抵抗，第2項が静電容量のバラツキを表します。

Capacitor Serial Connection



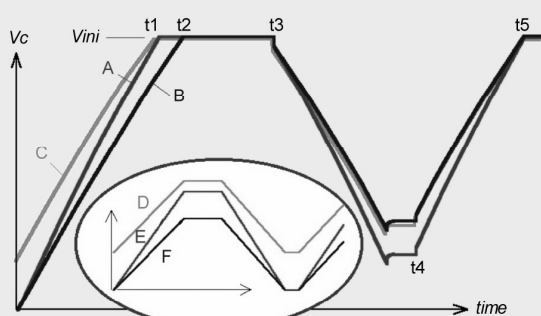
$$V_x = \left(\frac{k \cdot R_x}{R_1 + \dots + R_n} + \frac{(1-k) \cdot \frac{1}{C_x}}{\frac{1}{C_1} + \dots + \frac{1}{C_n}} \right) \cdot V \dots (1)$$

EVS20 Okamura Lab. 4

この技術の鍵は、キャパシタの電圧を「バランスさせる」のではなく「初期化する」ことにあります。

ところで次の2枚のスライドは省略します。この論文の原稿を書く過程では、この部分でキャパシタは安全でなければならないと述べ、アセトニトリルとプロピレンカーボネートの安全性の比較を行なう筈でした。

Capacitor Initialization



EVS20 Okamura Lab. 5

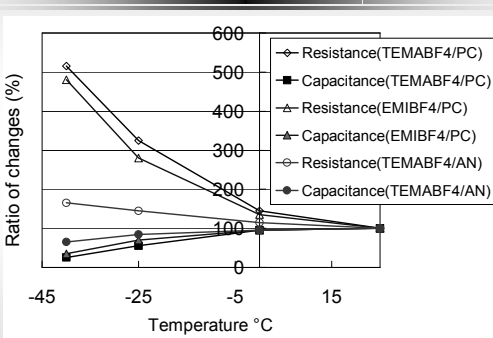
しかし、後述する新しいキャパシタの発表が10月2日にあったので、この講演の末尾に急遽その情報を追加します。その時間を作るためこのスライドの説明を省きますが、安全性がいらなくなったわけではないので、どうぞ論文の本文をご参照ください。

Electrolytes: PC versus AN

PC:	AN:
Non-toxic	Toxic
Low-flammable	Highly flammable
→ Light cell case	→ Heavy cell case
Low capacitance	Higher capacitance
High resistance	Lower resistance
Lower max. voltage	Higher max. voltage
→ Low energy density	→ High energy density
High ESR at low temp.	Low ESR at low temp.

EVS20 Okamura Lab. 6

Temperature Dependence



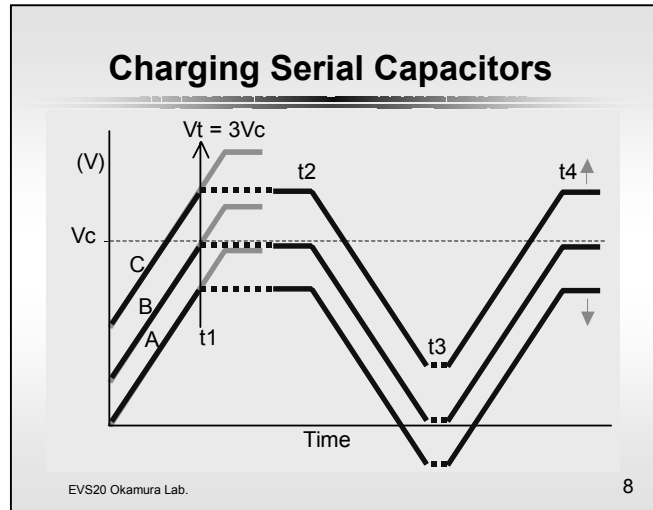
EVS20 Okamura Lab. 7

キャパシタの直列問題に戻しましょう。スライド8は前式(1)の漏れ抵抗によって起こる現象に着目し、漏れ抵抗は異なるが静電容量は等しい三つのキャパシタを直列にした系で、電圧の推移をプロットしたものです。

ここでキャパシタの電圧監視を直列にした合計電圧 V_t だけで監視したとすると、充電が停止する電圧は、 $V_t = 3 \cdot V_c$ です。このときキャパシタ C は過充電、A は充電不足の状態となっています。

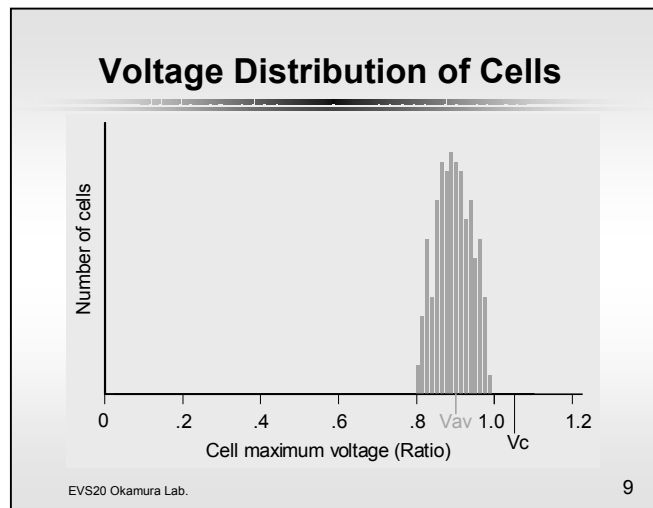
時間 t_2 で放電に入ります。そして V_t だけを見ていたのでは未だゼロに間がある t_3 で、キャパシタ A はゼロを通り越して、極性反転を生じています。

このまま使ったのではキャパシタを壊すので、キャパシタに並列に均圧抵抗を挿入する方法が知られています。抵抗値はキャパシタの漏れ抵抗の最も低いものの $1/10$ に選ぶのが普通です。これで、使用電圧を定格の 90% に留めれば、漏れ電流に関してはキャパシタの劣化を防ぎ定格の寿命を全うすることができる筈です。



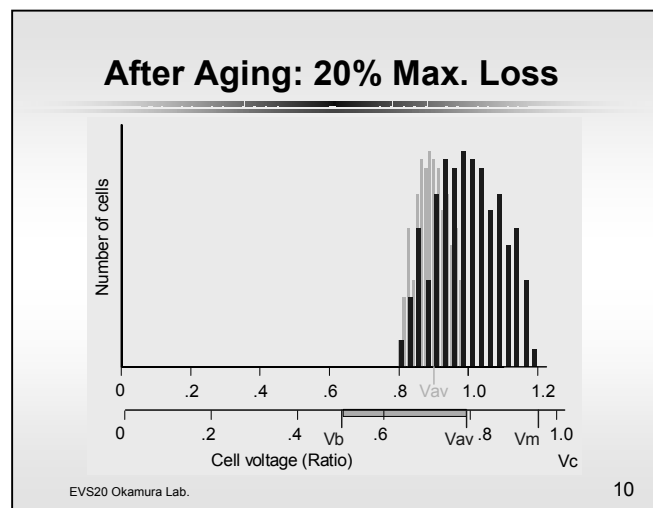
前出(1)式の、もう一つの項は静電容量のばらつきに関するものです。

スライド9は $\pm 10\%$ のバラツキのあるキャパシタを直列にして充電した際の仮想の分布を示したものです。これから見ると、実用上の充電電圧の平均値 V_{av} は $90\% \sim 85\%$ となります。ただしこれは、キャパシタが新品のときの状態です。



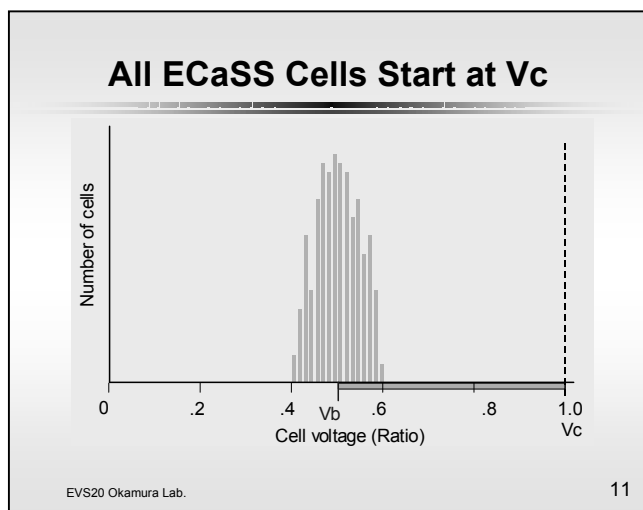
キャパシタも使用にともない性能が劣化します。通常の電気二重層キャパシタは、劣化によって静電容量が増える、ということは起こらないので、寿命の終点での規格では静電容量は定格値の -20% などと定めています。

5%のマージンを V_c にとると V_{ac} は $100/105 \cdot 80\% = 76.1\%$ キャパシタの定格の 76.1% です。これに禁圧抵抗で抑えた漏れ抵抗による 90% を掛けると 68.5% 。キャパシタを有効電圧範囲の $1/2$ 電圧まで放電するので利用率は、 $68.5\% \cdot 68.5\% \cdot 75\% = 35.2\%$ 。ECaSS ではここが 75% となります。

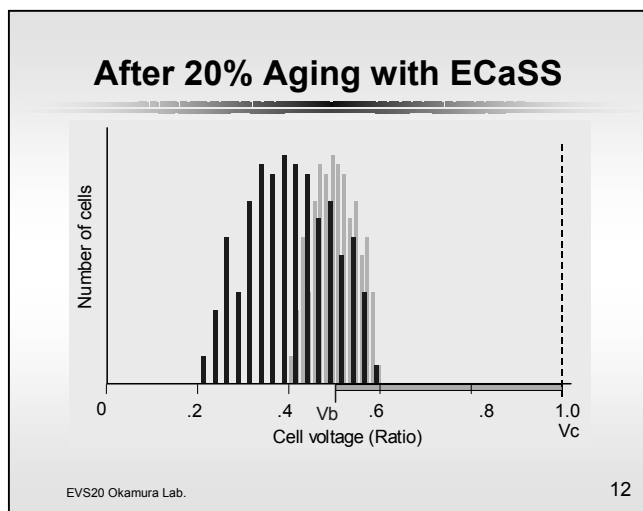


ECaSS による初期化法では、キャパシタの電圧をバランスさせるのではなく、総てのキャパシタを V_c に充電してそろえ、その電圧から放電させます。

直列にされた総てのキャパシタの放電は V_c から揃って始まり、キャパシタの静電容量の違いによるばらつきは放電の深さに現れ、キャパシタの容量が小さいほど深く放電します。

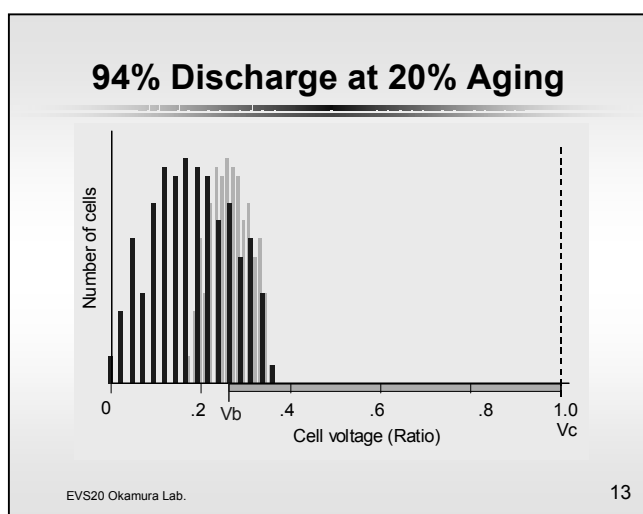


キャパシタのばらつきに経年劣化が加わっても、ECaSS では満充電電圧は変化しません。 V_c は設計値のまま、寿命の終わりまで使い続けることができます。経年劣化-20%と想定した静電容量のばらつきはスライド 1 2 の濃い色の線のように増大しますが、静電容量のばらつきは総て放電深度で吸収され、寿命の末期まで同じ V_c から放電するので、同一の蓄電量が確保されます。



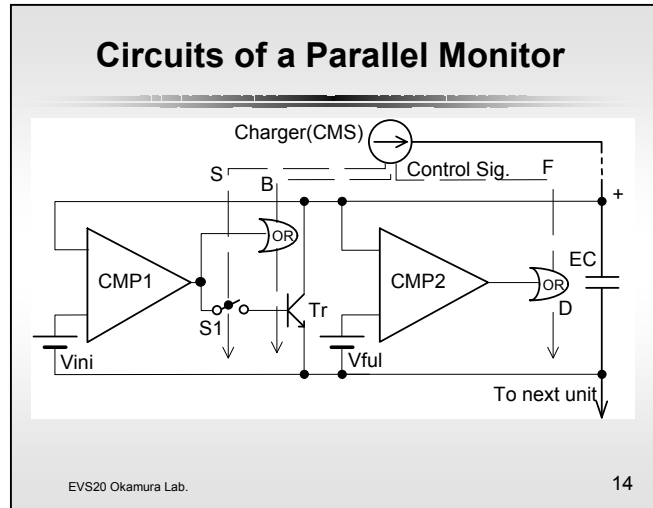
負荷の軽い放電時間の長い用途では、ハイブリッド自動車などに見られる大出力短時間放電の場合と異なって、 $V_c/4$ までの深い放電を行なわせ、蓄電量の 94%までを利用することが可能です。

この場合さらに-20%の経時劣化を考慮すると、最悪のキャパシタはゼロをちょうど割り込むほどの深さまで放電されます。ECaSS ではこの程度まで有効に蓄電機能を利用することができます。



これまでに述べてきたようなキャパシタの制御を行う回路は、キャパシタの高い信頼性につりあう充分低い故障率と動作の確実さ維持し、蓄電システムの製造を容易にすることが必要です。

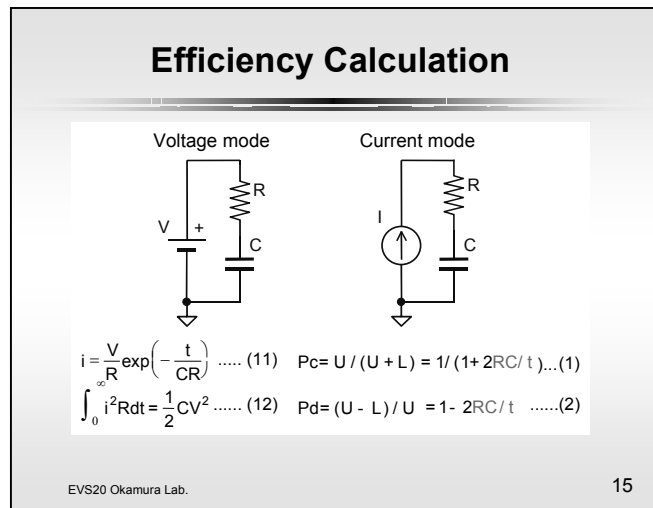
このため、部品点数を減らし小電力の素子で構成し、バイパス用トランジスタ以外を数セル分まとめたモノリシック IC を専門メーカーにより開発中で、予定通りに進めば明年の早い時期にサンプル供給、そして発売できる見込みです。



次の課題は充放電効率です。誰もが考えるのは、高い内部抵抗 ESR のキャパシタは損失が大きく、したがって充放電効率が低くなるだろうということです。

しかし、既に種々の文献で述べたように、この考え方は誤りで、電流源を相手に充放電すれば効率はスライド 15 の式(1)(2)のようになります。

これらの式は、充放電効率は内部抵抗の値 R ではなく、RC/t で定まることを明確に示しています。

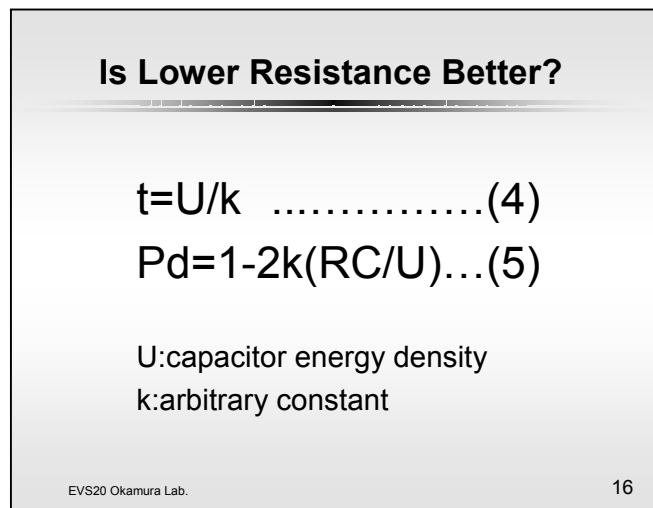


さらに式(2)に、放電時間 t のところに U/k を代入した(3)で考えてみましょう。

U はキャパシタのエネルギー密度、k は係数です。この式で見ると R を半分にするのと、U を 2 倍にするのとは同じ効率を与えることが分かります。しかも U は、効率が等しいだけでなく放電時間が 2 倍だというメリットも持っています。

そうはいつでも、エネルギー密度を 2 倍にすること自体が、これまでは非現実的でした。

しかし、新キャパシタの登場によって、こうした検討が意味を持つようになりつつあります。



上に出てきた RC の積は時定数と捉えるのではなく、静電容量 1 ファラッド当りの抵抗値、と考えると応用が利きます。

なぜそう考えてよいか、スライド 17 を御覧ください。

The Unit Called "Ohm-Farad"

To normalize ESR per capacitance

- Conductivity/Capacity = (Siemens)/(Farad)
- (Siemens) = 1/(Ω)
- (Siemens)/(Farad) = 1/(ΩF)
- Resistivity/Capacity = 1/1/(ΩF) = (ΩF)

$$P_c = 1/(1+2RC/t) \dots (2)$$

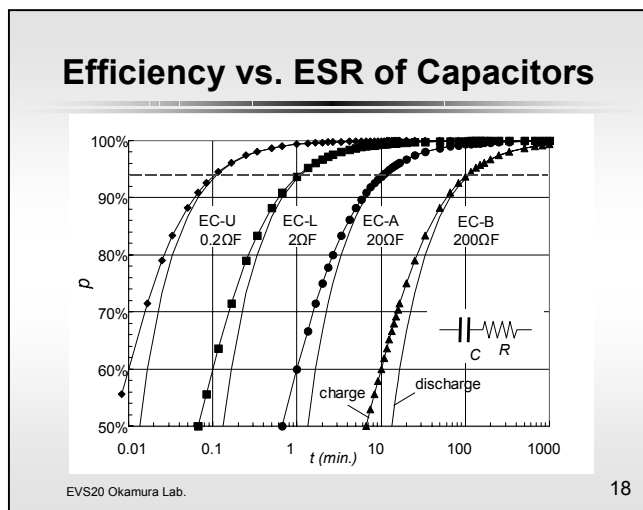
$$P_d = 1-2RC/t \dots (3)$$

EVS20 Okamura Lab. 17

さて式(1)(2)は、充放電効率が内部抵抗の値 R ではなく、RC/t で定まることを示しますが、その実例を御覧頂きましょう。スライド 18 は内部抵抗の桁づつ異なる四つのキャパシタについて、充放電効率と充放電時間の関係をプロットしたものです。

このように、内部抵抗が n 倍のキャパシタは n 倍の時間で充放電すれば全く同一の効率を示します。

これが、低内部抵抗ばかりを追い求めていた電気二重層キャパシタの設計概念に、コペルニクス的な転回をもたらしました。



最後のテーマは、新しいキャパシタの登場です。ECaSS グループのキャパシタ研究は新たな成果を生みました。それは、10月2日日本電子(株)によるナノゲートキャパシタの発表です。

現状の試作電極の性能から、量産時の実用キャパシタの特性を試算すると、高エネルギー密度型 EC-B タイプ #B5 で 60Wh/kg (出力密度を汎用 2 次電池相当の 550W/kg としたとき)、高出力密度型 EC-L タイプ #A4 で 30Wh/kg, 出力密度 8kW/kg, (出力密度はいずれもマッチドインピーダンス負荷での値) となります。

"Nanogate Capacitor" from TV

~60 Wh/kg by symmetric EDLC

EVS20 Okamura Lab. 19

大まかに言うと、ナノゲートキャパシタの重量あたりエネルギー密度は ECaSS グループの量産型 EC-L タイプ(6.5Wh/kg)の約 10 倍、鉛電池の実力値（実用放電深度を考慮した値、以下同じ）の 2~3 倍、ニッケル水素電池に並び、安全性と寿命を考慮してエネルギー密度を抑えている大型 Li イオン電池にも迫ろうという性能です。

多くの用途で、キャパシタはエネルギー密度以外の特徴、長い寿命、安全性、低い環境負荷、自由な充放電時間と高い充放電効率なども含め、二次電池に代わるとさえ考えられます。

技術面では、ナノゲートキャパシタは擬似容量や電池の反応を含まない、純粋な炭素-炭素電極による電気二重層キャパシタです。高耐圧と大容量の鍵は炭素電極に活性炭を用いず、反応性の低い非多孔性の炭素電極に、電解液のイオンを侵入させてセル内で電界で賦活するという変わった手法で実現しました。

ナノゲートキャパシタを組み込んだ ECaSS 技術によって、大小の広い蓄電用途で従来の総ての蓄電方式と競争できるキャパシタ蓄電

が実用化されそうな局面となりました。これまでに計画していた ECaSS 電気二重層キャパシタの各社の量産計画は、仲間内からのヒット作の出現によって総てひっくり返された形です。新たな生産方法や計画などの改定版は近く公表されるはずで

