

# 自動車用電気二重層キャパシタ

Electric Double Layer Capacitor for Automotive Applications

島本 秀樹  
Hideki Shimamoto

山田 千穂  
Chiho Yamada

## 要 旨

地球温暖化防止のため、自動車において電気によるエネルギーの効率利用が検討されている。そのためには、大電力を取り扱う蓄電素子が重要である。電気二重層キャパシタは、短時間の大量電力のバックアップ用途に最適なデバイスであるが、従来技術を使った製品では性能面で不十分であった。自動車での使用を想定した大量電力の負荷を印加したときのキャパシタの挙動を解析することにより、さらなる低抵抗化が重要であることがわかった。自動車用途に対応するため、新規電解液材料、セパレータの材料、電極材料である活性炭材料の低抵抗化に加え、セルの構造開発により、大量電力負荷に適応した低抵抗（従来比50%減）のキャパシタが可能になった。

## Abstract

For environmental protection, electricity is considered to be an efficient energy to use for cars. Devices which can use electrical energy efficiently are becoming important. Electric double layer capacitors are ideal devices for short-time large-electrical-power assist use. However, the performance of products using conventional technology was insufficient. We analyze the behavior of the capacitor when applying a large electrical power load, and found that the reduction in resistance is the most important. We investigated various technologies (electrolytic, activated carbon, cell construction, etc.) and were able to make an electric double layer capacitor with low resistance (resistance was reduced by 50% compared to previous products).

## 1. はじめに

地球温暖化の防止は、国際的に取り組まなければならない大きな問題である。2005年に発効した京都議定書は、先進国に対し、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)をはじめとする6種類の温室効果ガス排出量について、2008年から2012年までの期間中に、1990年を基準年として全体で5%の削減目標を掲げている。継続的な取り組み課題として、京都議定書終了後の2013年以降の枠組みについて、国際社会が一致団結して取り組むべく現在話し合いが行われている。

これを受けて、自動車からのCO<sub>2</sub>排出量または燃費について、厳しい目標値を設定してCO<sub>2</sub>削減に取り組んでいる。日本は、2015年の16.8 km/L、米国CAFE（企業別平均燃費規制）で11.7 km/L<sup>1)</sup>となっているが、大統領の交替により、より厳しい目標となる可能性が出ている。

とりわけEUは厳しい目標が設定されている。新車登録の平均排出量に関して、現在1 km走行当り約160 gのCO<sub>2</sub>排出量を、2015年までに4段階に分けて120 g/km（ガソリン車19.4 km/L燃費相当<sup>1)</sup>）にするという目標であり、この基準を満たすことのできないメーカーには制裁金を課す内容となっている。

これまで、欧州ではCO<sub>2</sub>排出が少ないディーゼルエンジンが導入されてきたが、この厳しい目標に対してさらなる燃費改善に加え、アイドリングストップなど新しい技術が検討されている。また、燃費改善に優れたエンジンと電気モータを組み合わせたハイブリッド車の開発が加

速され、将来は電気自動車や燃料電池車などに進展していくものと思われる。

これらに共通する技術は、エネルギーを電気に変換して取り扱う技術で、アイドリングストップ時の始動、発進時のアシスト、ブレーキング時の回生エネルギーの効率的な回収などを行うための蓄電デバイスが重要となってきた。

これに対応して自動車用のリチウムイオン電池の開発が進展しているが、一般的に内部直列抵抗（以下、抵抗と記す）が低く大電流での入出力に有利な、電気二重層キャパシタも各種アプリケーションへの適用が検討されており、さらなる低抵抗化が求められている。本稿では、電気二重層キャパシタの抵抗の低減技術について詳細に述べる。

## 2. 電気二重層キャパシタの自動車への応用

電気二重層キャパシタは、1978年に開発販売され、メモリーのバックアップなどの用途に使用されてきた。自動車への応用もさまざまな用途で提案されてきたが、特性、コストなどが十分ではなく実用化には至らなかった。電気二重層キャパシタが、自動車用に使用されるようになってきたのは最近である。現在実用化されている例に、電子制御ブレーキシステム用がある。これは、主電源である鉛蓄電池の電源系が損傷した場合でも、ブレーキを確実に作動させるためのバックアップ電源としての用途

である。低温特性、信頼性とも厳しい要求事項があるが、技術開発によりこれらの達成が可能になってきた<sup>2)</sup>。

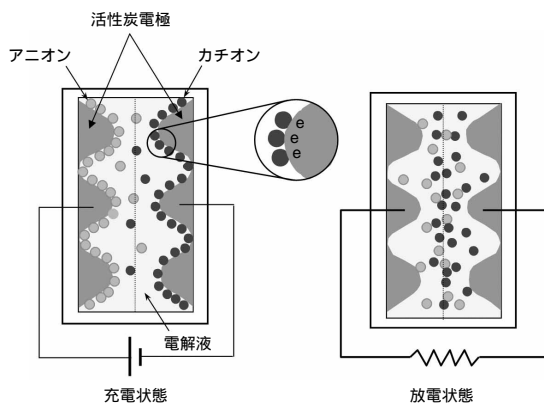
現在検討されているアプリケーションとして、アイドリングストップシステムのエンジン再始動時のエネルギー供給、その時にカーナビやオーディオ、メーターなど電装品の電源が落ちないようにするためのバックアップ電源、大電力用途として、ブレーキ制動時のエネルギー回生、動力のアシストなどがある。

### 3. 電気二重層キャパシタに求められる特性

自動車は、世界中の広い地域を想定した耐環境性が求められるため、低温での特性発現や、比較的高い温度で15年を超える長期耐久性を求められるなど、デバイスに対して厳しい要求事項がある。また、エネルギー回生や、動力アシストなど頻繁にエネルギーの出し入れをする使用方に対しては、100万回にも及ぶ桁外れの充放電寿命特性が必要である。

#### 3.1 電気二重層キャパシタの原理

電気二重層キャパシタは、第1図に示すように、電子伝導性の分極性電極に、イオンが物理的に吸着、脱着することにより充放電が行われ、充放電時に化学反応を伴わない。そのため、低温でも抵抗を低くすることができる。また、原理的には化学変化がないため充放電寿命を長くすることができる。反面、イオンの電荷のみで容量を発現するため、電池レベルまで容量を大きくすることは難しい。そのため、電池では困難な大電力を短時間で充放電する用途に向いている。



第1図 電気二重層キャパシタの動作原理

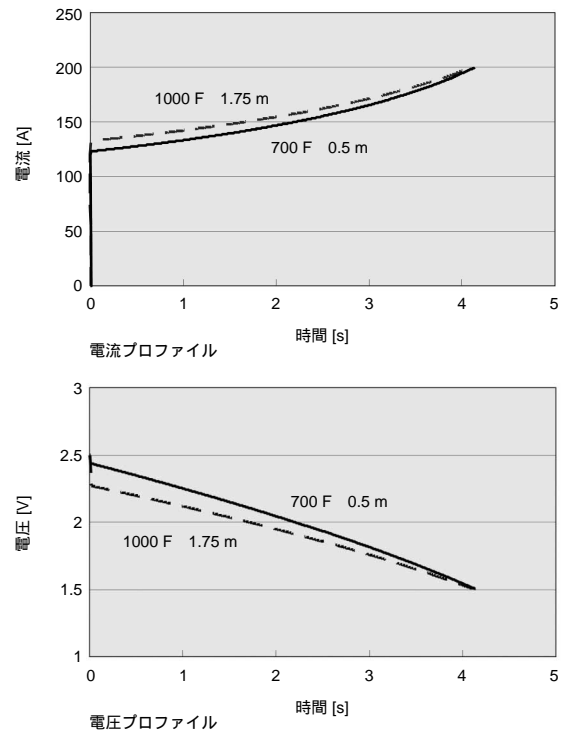
Fig. 1 Principle of electric double layer capacitor

#### 3.2 大電力をアシストするために必要な特性

大電力を取り扱う場合は、特に抵抗が重要であり、現状レベルよりさらに改善していく必要がある。これは $IR$  ( $I$ : 電流,  $R$ : 抵抗) 電圧変動があるため、機器の許容電圧範囲を狭めるなど、容量だけでなく抵抗が大きく影響するからである。

低抵抗化の効果について、具体的に放電特性のシミュレーションで示す。容量は小さいが抵抗が低い容量700 F / 抵抗0.5 m のセルと、容量は大きいが抵抗が高い容量1000 F / 抵抗1.75 m のセルの比較で示す。それぞれ2.5 Vに充電し1.5 Vまで、300 Wの定電力で放電させたときの電圧挙動、電流挙動を、第2図に示した。第2図でわかるように、この2つのセルがほぼ等価のアシスト時間を示している。電流が大きい大電力を扱う場合、低抵抗化を達成できれば、小さい容量で機能を発揮できることがわかる。このことは小型化、軽量化につながる。

また、大電力を取り扱う場合、抵抗による損失の発熱対策が問題となることが多い。損失は $I^2R$ であらわされ、取り扱う電流が小さいときは問題ないが、電流が大きいと2乗で影響するため、問題となってくる。キャパシタの寿命を考えた場合、使用環境として常温に近い、より低い温度での使用が望まれる。温度上昇分はほぼ抵抗に比例するため、先ほどの例で放電中の平均損失を求めた結



第2図 定電力出力時のアシスト性能に及ぼす容量、抵抗の影響

Fig. 2 Influence of resistance and capacitance on assist performance at constant power discharge

果, 700 F/0.5 m のセルは11.7 W, 1000 F/1.75 m のセルは44.1 Wと, 抵抗の差で予測される以上の差となっている。抵抗を低くすることにより冷却機構の簡素化が可能になる場合がある。

このように, 大電力を取り扱う用途には 低い抵抗が必須である。次に, 抵抗低減の取り組みについて述べる。

## 4. 抵抗低減の技術開発

### 4.1 キャパシタセルの形状

キャパシタのセルの形状は, 小型のコインタイプ, 中型の巻回形リード線タイプ, 大型の積層型, 巻回形がある。自動車用途には, 主に中型, 大型が用いられる。特に大きな電力を取り扱うためには, 大型のキャパシタが必要である。本稿は, 大電力用途に適合した大型タイプのセル形状に関する技術について述べる。

### 4.2 キャパシタセルの構成

セルは, 電極(電極体+集電体), セパレータ, 電解液, 外装材, 封止材で構成される。

電極は, 活性炭粉末をアセチレンブラックなどの導電性カーボンとバインダーで構成される塗料を, アルミニウム箔の集電体に塗工して構成する。PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) バインダーを用いてシート状に成型した後, アルミニウム箔の集電体にはり付けた構成のものもある。

セパレータは, 一般的にセルロースの紙を使用している。正極, 負極の間にセパレータを配置し, 巻回, あるいは積層して素子を構成する。集電体を外部電極に接続, 電解液を含浸して, ケースに収納, 封止をしてキャパシタの機能を出している。正負極は基本的に同じ構造をしている。

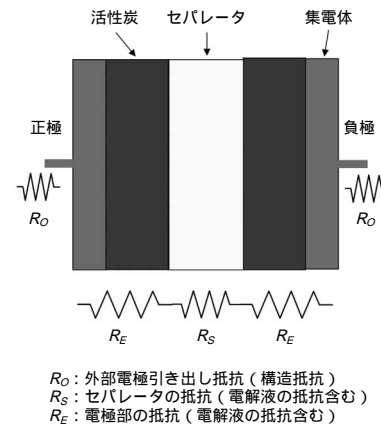
低抵抗化には, 電極厚みを薄くできる塗工タイプが, 高容量化にはシート成型タイプの電極が有利である。当社では, 低抵抗化のため, 塗工タイプの電極を採用している。

また, 生産性, 信頼性の面から巻回構造素子を, アルミニウムを用いた外装缶に入れ, 耐環境性が高いゴムを用いて封止した構造を採っている。

### 4.3 抵抗低減技術

これらの構成でセルの抵抗を要素に分解すると, 第3図のように,

- 外部電極引き出し抵抗(構造抵抗)
- 電解液の抵抗(電極, セパレータの抵抗に含まれる)
- セパレータの抵抗
- 電極部の抵抗



第3図 セル構造のモデルと抵抗の要素分解

Fig. 3 Cell structure and contribution of resistance

に分類される。

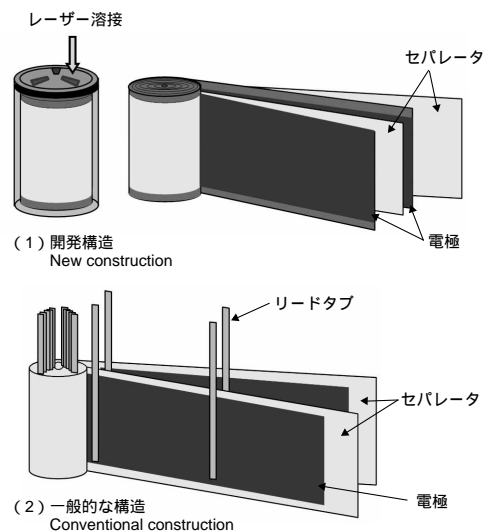
これらの抵抗を低減するための要素技術について詳細に述べる。

#### 【1】構造検討による外部電極引き出し抵抗の低減

セルの構造要因による電子抵抗は, 主として電極の集電体の抵抗と外部電極との接続構造によるものである。

当社は, 巻回形の素子構造を採用している。積層構造の場合は, 積層する各電極体からリードタブを出して, それを束ねて外部電極と接続することが容易であるため, 比較的抵抗低減が容易であるが, 積層・封止に工数がかかる問題がある。

巻回形の外部接続の方法として, 一般的に第4図(2)のようにリードタブを多数本出して外部電極と接続する方法が採られている。この構造では, リードの本数が制限



第4図 巻回素子の構造

Fig. 4 Wound element constructions

され、低抵抗化が難しい。それを解決する手段として、当社では第4図(1)のように、電極を幅方向にずらして巻いて素子の端面を外部端子であるケースなどにレーザー溶接で接続する技術(端面集電)を開発した。これにより、構造要因による抵抗を一般的な構造の10分の1以下に低減した。

【2】電解液の抵抗低減(イオン伝導度の向上)

電解液は、セパレータ中、電極部に存在し、セルの抵抗を決める重要な部材である。

電解液は、液体の溶媒と、電解液中のイオンの元となる電解質で構成される。溶媒材料、電解質材料、濃度でイオン伝導度が決まる。抵抗を低減させるにはイオン伝導度を高くすることが必要である。

海外のメーカーでは、イオン伝導度を上げるため粘度が低いアセトニトリル(AN)を溶媒とした電解液が多く使用されている。ANを使用した電解液は、当社が使用しているプロピレンカーボネート(PC)の電解液と比較してイオン伝導度は3倍にもなる。しかし、ANは燃焼したときに毒性の強いシアン化水素が発生するため、当社ではANを使用しない方針である。替わりの技術として、安全なPC溶媒を使用し、高イオン伝導度化を図るため独自の電解質を開発してきた。

2000年に開発した1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI-BF4)は、一般的に使用されているテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEA-BF4)と比較して高いイオン伝導度を達成し、低抵抗化を達成した。しかし、耐電圧が低いという課題があった。

この課題を解決するため、イミダゾリウム化合物の置換基の検討を行い、新規の電解質を開発した。新規溶媒との組み合わせにより-30 でのイオン伝導度を約30%、耐電圧を約0.3V向上することができた。その結果、従来と比較して、電解液で約70%の大幅な出力密度向上を図ることができた<sup>3)</sup>。

【3】セパレータの抵抗低減

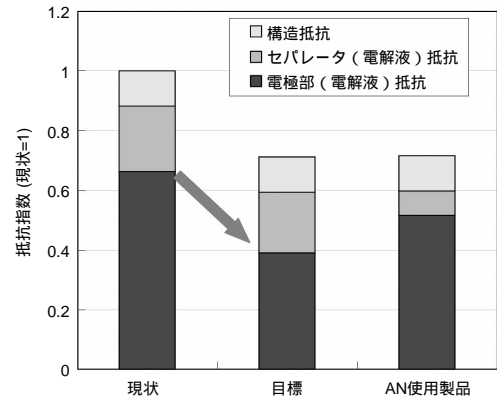
セパレータは、正極、負極を隔離して短絡を防ぐものであるが、本来のキャパシタの機能には必要ないものである。抵抗を下げるためには、薄く、密度が低いものが望ましいが、副作用として、短絡する可能性が高くなる。

これを両立するため、セルロースの繊維の太さを細くする検討を行った。その結果、天然繊維より細く加工できる再生セルロースを使用し、ショート防止のために密度を高くしても抵抗が低い紙を採用した。

電解液の効果とあわせてセパレータ部の抵抗を約30%低減した。

【4】電極部の抵抗低減

上記で述べたように、セル構造、電解液およびセパレータの開発により、従来と比較して低抵抗化が図れたが、AN電解液を使用した製品には及ばない結果となった。そこで、電解液で不足する部分を、第5図のように電極の抵抗を低減させることにより達成する目標を立てて開発を行った。



第5図 抵抗低減目標

Fig. 5 Development target of resistance

電極の抵抗は、活性炭自身の電子抵抗、活性炭と活性炭の接触抵抗、集電体と活性炭の接触抵抗を合わせた電子伝導による抵抗と、活性炭細孔内および活性炭粒子間の電解液のイオン伝導による抵抗があるが、大きく寄与しているのが後者のイオン伝導による抵抗である。本稿では、活性炭細孔内の抵抗低減について詳細に述べる。

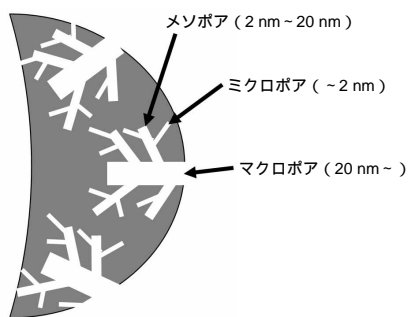
活性炭は、原料を炭化し、表面積を向上させる処理(賦活)をして所定の性能を出す。キャパシタに使用している活性炭は、水処理などの活性炭と異なり、特別な材料を用いている。表面積は2000 m<sup>2</sup>/gを超えるものも多い。

表面積を大きくするため、特殊な賦活方法を用いている。一般的な活性炭は、高温の水蒸気で炭素を酸化侵食させて表面積の向上させる水蒸気賦活炭が多い。キャパシタにも水蒸気賦活炭を使用しているが、当社では特に容量が高い、水酸化カリウムなどのアルカリで賦活したアルカリ賦活炭を用いている。

活性炭の細孔は、通常、ガス吸着データにより円筒細孔形状に近似した直径で、第6図のように分類される。直径2 nmまではマイクロポア、2 nm~20 nmはメソポア、20 nm以上はマクロポアと定義される。

容量はマイクロポア、内部抵抗はメソポアが効いていると考えられている<sup>4)</sup>。アルカリ賦活炭では、マイクロポアを効率よく発達させやすいため容量を高くできる。

従来、低抵抗活性炭材料の開発にはメソポアを制御し、



第6図 活性炭の細孔構造

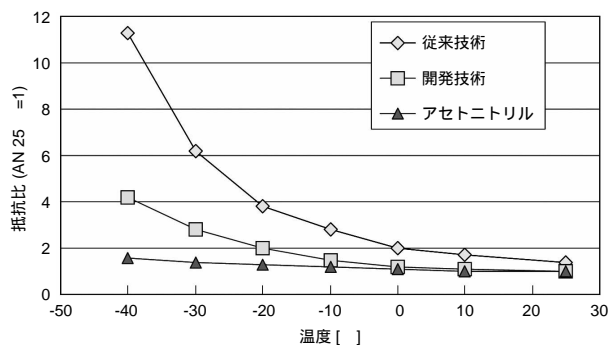
Fig. 6 Pore structure of activated carbon

細孔径を大きくする方向の取り組みを行ってきている。メソポアの細孔容積を大きくすると内部抵抗は低下するが、一般的に副作用として、容量の低下が大きくなる。

容量低下を最低限に抑え、抵抗が低減できるように、容量は高いが抵抗も高くなるとされているマイクロポアサイズでの細孔内のイオン拡散について、スリット状の細孔形状にモデル化して検討を行った。その結果、内部抵抗に影響するイオン拡散が起こりやすい細孔サイズが、2 nm以下の狭い範囲で存在することを見いだした。活性炭の細孔分布をこの細孔サイズに調整することにより、電極部の抵抗を従来と比較して50 %低減することができ、第5図に示した抵抗低減目標を達成した。

#### 4.4 低抵抗技術の製品適用確認

開発した抵抗低減の要素技術を製品に適用して、抵抗低減効果を確認した。25 °CのAN電解液を使用した場合の抵抗を1とした指数で表現した抵抗の温度特性を、第7図に示す。これまで述べたように、抵抗をセパレータ部で30 %、電極部で50 %低減したことにより、製品の抵抗は約50 %低減できた。これにより、-10 °C程度までは、電解液の抵抗で3分の1のAN電解液とほぼ同等の抵抗を達

第7図 開発技術キャパシタセルの抵抗の低温特性<sup>5)</sup>Fig. 7 Temperature characteristics of resistant improved cell<sup>5)</sup>

成できた。さらに、低温での抵抗低減を目指して今後開発していく。

## 5. まとめ

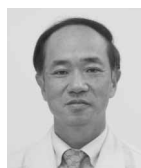
本稿では、自動車用に代表される大電力の充放電用途に必要なキャパシタの抵抗低減の要素技術開発について述べた。キャパシタの要素技術である電解液、電極材料、セパレータ、セル構造の開発により、従来と比較して大幅な抵抗低減が可能となった。

今後、耐電圧の向上、使用温度の向上など信頼性向上、コスト低減を進め、さまざまなアプリケーションに採用できるよう開発を進める。そのことにより、地球温暖化の防止に少しでも貢献していきたい。

## 参考文献

- 1) 瀬古俊之：自動車を取り巻く排出ガスおよび燃費の規制動向 自動車研究 29, No. 5, p. 189 (2007).
- 2) 高向芳典 他：車載用電気二重層キャパシタの最新動向について 電気学会研究会（自動車研究会）予稿集 VT-08-17 (2008.12.5).
- 3) Y. Ito, et al. : 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007) Extended Abstracts , p.12 (2007).
- 4) 直井勝彦 他：自動車用先端技術の現状と展望（シーエムシー出版）p.215 (2005).
- 5) 井藤和彦：The 8th International Advanced Automotive Battery and Ultracapacitor Conference and Symposia 予稿集 Session 4-7 (2008.5.16).

## 著者紹介



島本秀樹 Hideki Shimamoto  
パナソニック エレクトロニックデバイス（株）  
開発技術センター  
Corporate Components Development Center,  
Panasonic Electronic Devices Co., Ltd.



山田千穂 Chiho Yamada  
パナソニック エレクトロニックデバイス（株）  
開発技術センター  
Corporate Components Development Center,  
Panasonic Electronic Devices Co., Ltd.