

第 1 回国際二次電池展(バッテリージャパン)視察報告 ～キャパシタの技術動向と将来展望～

2010年3月3日～5日に東京ビッグサイトで行われた、第1回国際二次電池展(バッテリージャパン)を視察し、電気二重層キャパシタに関するシンポジウムを聴講した。同展示会は第6回国際水素・燃料電池展(FC EXPO 2010)と第3回国際太陽電池展(PV EXPO 2010)に併設された展示会で、昨年度はFC EXPO2009 および PV EXPO 2009 に付随し、出展社数 32 社の小規模な展示会であったが、本年度は 250 社が出展する大規模な展示会として開催された。

これら 3 つの展示会で東京ビッグサイトの東展示場をすべて使用する規模で、そのうち、PV EXPO が半分、二次電池展および FC-EXPO でそれぞれ 1/4 の面積であった。二次電池展においては、現在パソコン、携帯電話など電源として使用され、今後電気自動車などへの適用開発が進められている Li イオン二次電池を中心に、それらの部材から製造機器に至るまで幅広い展示が行われていたが、今回は特に、二次電池と同様に電気を蓄える素子として提案されている、電気二重層キャパシタ(以下 EDLC と略記する)を中心にその技術動向を調査した。

小型の EDLC はメモリのバックアップ用電圧源として用いられてきたが、耐圧が低いため電力用として用いられることはなかった。しかし、同様なセルを複数用意し、電子回路によって、耐圧を越えない電圧で充電し、放電時には高電圧が得られるように回路構成を変えることによって大電力に対応することが提案され、電力回生用途や平準化などへの適用が提案・検討されてきた。シンポジウム3講演のうち最初の講演は J. R. Miller 氏 (JME Inc) による EDLC のこれまでの研究経過と現状についての報告であった。

キャパシタ(コンデンサ)の容量は電極面積に比例し、電極間距離に反比例する。EDLC は電極に活性炭を用いて電極面積を増加させている。また、電解質中の導体表面には正負の荷電粒子が対を形成して層状に並び、厚さが nm オーダーの電気二重層が形成される。これは極板間距離の非常に小さなキャパシタ形成に対応するため、前述の電極面積の増加と相まって大量の電荷を蓄えることができる。原理的にコンデンサであり、電荷の蓄積に際して化学反応が生じないため、電池と比較して取り出せる電流密度が大きいという特徴を持つ。

このような電力分野への EDLC 応用は米国 DOE など 1990 年以前より研究されてきたが、電圧変動や EDLC 単セル容量のばらつきなどによりうまくいかなかった。これに対して、日本で EDLC と電子回路を組み合わせることでその欠点を補うアイデアが生まれ、1990 年代初頭から回生電力の有効利用や電力平準化などの電力応用に対する再検討が行われた。当初、バスやトラックなどへの EDLC システムの搭載が報道され、それ以降も電力系統連係におけるオフピークや、大規模無停電電源および風力・太陽光発電における出力平準化などへの応用を目指して大規模・低コスト EDLC の開発が進められている。

また、シンポジウムでは明電舎および日本ケミコンから現在の EDLC の開発状況に関する報告があった。

キャパシタの課題の 1 つに大容量化があったが、明電舎では高容量よりも制御回路なしで高電圧に対応できるようにして、電力回生用の EDLC システムを開発した。これは平板 EDLC(定格セル電圧 2.3V)を導電支持板を介して直列に接続して 1 つの素子としたもので、コンデンサを直列に接

続しているために容量は減少したが、使用時最大電圧は 80V～175V と増加した。従来、EDLC を直列に接続したときの問題点として、セル間容量のばらつきにより、1 つのセルに加わる電圧が異なり、一番容量の低いセルの容量で全体の容量が制限されること、およびそのセルに過大な負荷がかかり不具合の原因になることが挙げられる。このため、従来は直・並列接続を電氣的に切り替えて使用していた。これに対し、明電舎では活物質の重量管理により容量のばらつきを低減し、1セル内での制御回路を省略している。さらに、実際に使用する場合は温度上昇などが問題になることを突き止め、発熱を低減するために内部抵抗を減少された EDLC を開発している。

明電舎より紹介された取り組みは、EDLC をどのように利用するとメリットがあるのかユーザーサイドでも検証が進んだため、EDLC に対する課題・要求仕様などが明確になり、それに対応した製品を提供している例と考えられる。これに対して、日本ケミコンは電極材料の変更により EDLC に要求されてきたエネルギー容量や充放電特性の改善を行った。

EDLC の電極は従来活性炭が使用されてきたが、電荷の移動は活性炭細孔中のイオン移動で行われるため、一般のコンデンサよりも取り出せる最大電流値が減少する。電極材料として活性炭に代えて電子伝導性、イオン伝導性がともに高い CNT を用いて EDLC を試作した結果、エネルギー密度は従来活性炭電極と同等で、パワー密度(取り出せる電流密度)がほぼ 5 倍の EDLC セルが得られた。さらにエネルギー密度を向上させるため、EDLC の片方の電極を Li イオン電池の負極(グラファイト)と交換した Li イオンキャパシタの改善を行った。負極電極材においては充放電により Li イオンがグラファイト層間へ出入りするが、そのときの電位が Li の酸化還元電位となるため、取り出せる電圧が大きくなる。しかし、これまではグラファイト表面で Li イオンの還元反応が生じ、Li のデンドライト結晶が成長するため、寿命に問題があった。これに対し、日本ケミコンでは、取り出せる電圧は低下するものの、デンドライト結晶成長が発生しない $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極材として用いることとした。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の問題点は充放電速度が遅いことで、Li イオンとの反応速度が小さいことは、ナノ粒子化、低い電気伝導度にカーボンとの複合化で対応することとし、CNT に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を担持した電極を用いて Li イオンキャパシタ(ナノハイブリッドキャパシタ)を試作し、その性能を評価した。その結果、従来活性炭を使用したキャパシタに対して、エネルギー密度で 4 倍、パワー密度がほぼ同等の蓄電素子を得ることができたと報告している。

展示会場においても明電舎などに代表されるメーカーから EDLC の展示があった。また、Li イオンキャパシタに関してはアドバンスト・キャパシタ・テクノロジーや新神戸電池のブースにおいても展示があった。アドバンスト・キャパシタ・テクノロジーの Li イオンキャパシタは正極にナノゲートカーボン[®]製電極を用い、負極には前工程で Li イオンをドーブしたグラファイトを用いたもので、Premlis[®]という商品名で今年夏の量産を計画している。

EDLC の今後の動向として、エネルギー密度、パワー密度双方の向上が求められているが、実際は用途に応じ、建設機械やホイスト・クレーンなどの起動補助などパワー密度が重要視される用途に関してはよりコンデンサに近い EDLC で、HEV や電力貯蔵・回生用途などエネルギー密度が重要視される用途においては Li イオンキャパシタで対応するように、ユーザーの要求する特性に応じて棲み分けが進んでいくと考えられる。

神鋼リサーチ(株) 宮内重明