

蓄電池および電気二重層キャパシタの最新動向

木村 英樹^{*1}

Newest Trends of Secondary Batteries and EDLCs

by

Hideki KIMURA^{*1}

(Received on Oct. 12, 2012)

Abstract

Secondary batteries and electric double layer capacitors (EDLCs) have an important role for new electric energy storage systems. In this review, the newest trends of Pb-acid, Ni-MH and Lithium-ion batteries which are used for electric vehicles and laptop PCs have been introduced. Further, the EDLCs and its applications have been explained as new energy storage devices.

Keywords: Pb-acid Battery, Ni-MH Battery, Li-ion Battery, Electric Double Layer Capacitor

1. まえがき

ノート PC, 携帯電話, ビデオカメラといった携帯電子機器の稼働時間を延長する目的から, 高性能なニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの新型電池が登場し, その性能を向上させてきた. 今日では, 省エネルギー性能に優れた電気自動車が市販化されたことを契機に, 電池の高容量化と低コスト化が急速に進められている. さらに, 福島第 1 原子力発電所における爆発事故による影響で, 日本国内の電力供給量が不足し, 太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーへのシフトが加速しつつある. 電力需要のピークカットや, 電力供給の平準化を目的とした据え置き型蓄電システムの必要性についても近年になって議論されるようになり, 一部であるが市販されるようになってきた. 一方, 高い充放電レートを持ち, 充放電回数の制約を受けにくいといった性質をもつ, 高容量な電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) も市販されるようになり, 現在, 様々な製品への応用展開が精力的に進められている. ここでは, 最新の蓄電池および EDLC の動向について紹介する. (なお, 本解説では電池 (セル) を複数束ねて組み電池とした状態を, バッテリーと呼ぶことにする.)

Table 1 に各種の蓄電デバイスのエネルギー密度を比較したものを示す.

Table 1 Energy densities of storage devices.

Storage device	Energy density
Pb-acid	~30 Wh/kg
Ni-MH	50~100 Wh/kg
Li-ion	120~250 Wh/kg
EDLC	5~20 Wh/kg

*1 工学部電気電子工学科教授

「エネルギー密度」は, 単位重量あたりに蓄えることができる電気エネルギー量を意味する. このエネルギー密度は, 単位重量あたりの出力電力である「パワー密度」との両立が難しい. そのため Table 1 に示されたエネルギー密度の値には幅がある. これは, Fig. 1 に示したような集電電極と活物質の厚みの割合によって説明される.

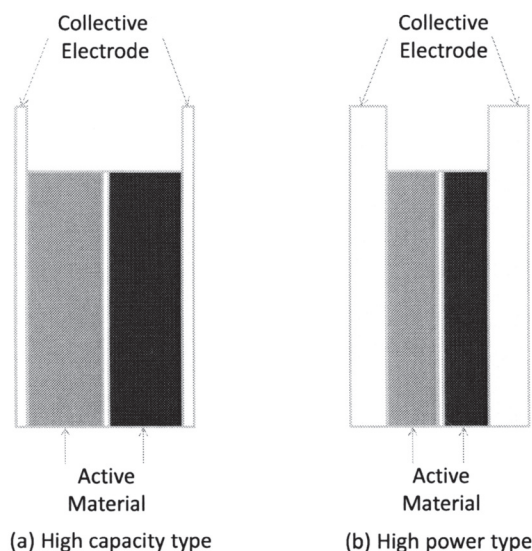


Fig. 1 Difference between high capacity and high power batteries.

Fig. 1(a)は活物質の割合が多いため, エネルギーを多く蓄えることができる. しかし, 抵抗率が高めである活物質を通る電流パスが長くなり, 集電電極の割合も少ないことから内部抵抗は高くなる. そのため, エネルギー密度は多いものの, パワー密度は低くなる. 反対に, Fig. 1(b)は活物質が薄く集電電極が厚いため, 内部抵抗が低

くなりパワー密度が高まるが、エネルギー密度は低くなる。実際の蓄電デバイスでは、用途に応じた構造の最適化を考える必要がある。

2. 鉛酸電池

鉛と酸化鉛を希硫酸水溶液中に浸したものが鉛酸電池であり、一般に鉛バッテリーと呼ばれることが多い。自動車におけるエンジンの始動用や、据え置き型の蓄電システムなどに幅広く用いられてきた。鉛バッテリーは、鉛と二酸化鉛が硫酸鉛に変化する化学反応を利用している。酸化および還元反応にともなう体積の膨張収縮は、活物質の脆性を招きやすいが、これを防ぐためにアンチモンを鉛に添加している。(鉛へのアンチモン添加は活字金でも応用され、熱収縮による乱れを抑えている事例はよく知られている。)しかしながら、アンチモンを添加することにより、鉛電極の電気化学的な「過電圧」が小さくなるため、電池自身が持つ電圧によって、水の電気分解を引き起こしやすくなる。そのため、電解液へ蒸留水を定期的に補充することが必要とされている。この蒸留水の補充頻度を下げるため、アンチモンからカルシウムに添加剤を変更し、容器の密閉化を施したものが、メンテナンスフリー(MF)鉛バッテリーである。MF鉛バッテリーは、3気圧程度の内部圧力に耐えられる容器を持ち、電気分解によって生成された水素分子と酸素分子を再び結びつけ、陰極で吸収して水に戻すことで、蒸留水の補充を少なくする、あるいは無くすことに成功した。このような方式のものを陰極吸収式鉛バッテリーと呼ぶ。なお、電気分解によって発生したガスにより内部圧力が上がった際の破裂を防ぐため、圧力ガスを逃がす制御弁を持っていることから、制御弁式鉛バッテリーと呼ばれることも多い。

従来の自動車用鉛バッテリーは、始動性能に主眼が置かれており、深い充放電サイクルには適していなかった。近年のトレンドとして、自動車の低燃費化を達成するために、これまでは発電を常時行っていたオルタネータの働きを、間欠的に止める新型の充電制御システムが乗用車に搭載されるようになった。そこで、浅い充放電サイクルをとるような充電制御システムに対応した鉛バッテリーが登場している。

一方、電動フォークリフト、電動カート、電動モーターボートなどに用いられる鉛バッテリーは、上述した自動車用のものとは異なり、ディープサイクル(深放電)に対応している必要がある。これに対応した電気自動車用途の鉛バッテリーが開発されている。Fig. 2に電気自動車用鉛バッテリーの写真を示す。このバッテリーは、据え置き用のバッテリーとして使用した場合にも、優れた耐久性を示す。東海大学チャレンジセンターの3.11生活復興支援プロジェクトが、2011年に岩手県大船渡市と宮城県石巻市に建設した「どんぐりハウス」や、2012年5月21日にパナソニックによる金環日食観測プログラム「ECLIPSE LIVE FROM FUJIYAMA by SOLAR POWER」において自立型太陽光発電システムなどにも用いられた実績がある¹⁾。

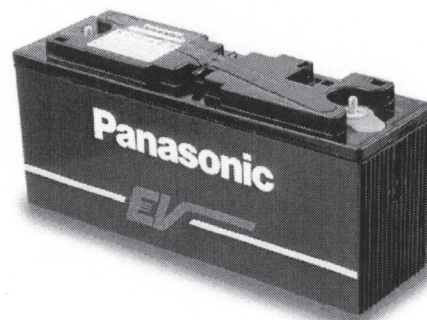


Fig. 2 Pb-acid battery for electric vehicle. (EC-FV1260)¹⁾

新しい試みとしては、古河電池工業が鉛酸電池に非対称電気二重層キャパシタを組み合わせた、ウルトラバッテリーがある(Fig. 3)。このウルトラバッテリーは、マイルドハイブリッド車などで生じる急速な充放電に対応するために開発されたものである。鉛バッテリーだけでは解決しにくかった急速充放電時の効率改善を実現することに成功した。²⁾

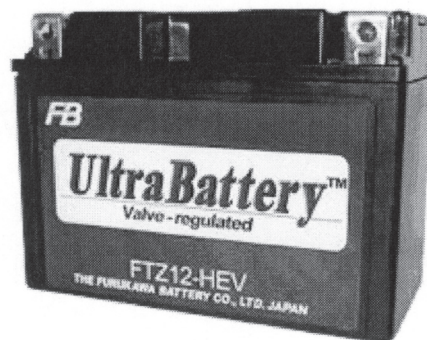


Fig. 3 “Ultra Battery” combined with Pb-acid cells and asymmetry capacitors.²⁾

3. ニッケル水素電池

アルカリ性の水酸化カリウム(KOH)水溶液を電解液とし、正極に水酸化オキシニッケルを用いたものに、ニッケル鉄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル亜鉛電池、ニッケル水素(Ni-MH)電池などがある。これらの中で最後に開発されたのがニッケル水素電池である。ニッケル水素電池は水素吸蔵合金を負極に使用し、ノートPCや携帯電話などに使用されてきた。現在、トヨタやホンダのハイブリッド車や、単3型などの充電式電池などに広く用いられている。開発当初は、継ぎ足し充電などによってメモリ効果が発生し、十分な容量が得にくくなるなどの課題も抱えていた。しかし、今日ではリフレッシュ充電法の確立や電池材料の改良が進んだ結果、実使用の際に問題を感じるケースは少なくなった。

一般的に電池は、エネルギー密度とパワー密度を両立させることが一般に難しい。ハイブリッド車で使用されるニッケル水素電池は、エネルギー容量よりも急速充放電性能を重視した設計となっている。初代プリウスでは単1型サイズの円筒型ニッケル水素電池(1.2V×6.5Ah)を240本直列にした288V×6.5Ah=1872Whのバッテリーを

使用していた。その後、内部抵抗を下げるために角形のニッケル水素電池に置き換えられ、直列数も削減された。

一方、単3型などの乾電池と互換性を持った従来のニッケル水素電池は、内部放電が大きく、充電後に速やかに使用しなくてはならなかった。このような状況に対し、三洋電機は内部放電を抑えたニッケル水素電池「エネLOOP」を2005年11月に市場投入した。最新のものでは、5年後に70%のエネルギーを残しており、1次電池と同様な使用が可能となった。その後、パナソニックやソニーなどからも同様なタイプの電池が登場した。



Fig. 4 Ni-MH cell which suppressed internal discharge.

なお、アルカリ乾電池よりもニッケル水素電池の方が、繰り返し使用できるという機能を持つ分、放電容量が小さいと思われるがちである。しかしながら実際には、ニッケル水素電池はアルカリ電池と同等か、場合によってはそれ以上の放電性能を有していると考えてよい。

4. リチウムイオン電池

高性能な電池への要求が強まったこともあり、1980年代に金属リチウムを負極活物質に用いた金属リチウム二次電池が製品化された。ところが、リチウムが還元されて結晶化する際にデンドライト（樹状結晶）を形成し、セパレータを突き破るといった現象が発生した。その結果、内部短絡が生じ、発火事故を引き起こしたことから生産が中止された。そこで、負極に活性炭やグラファイトなどの炭素材料を使用し、これにリチウムイオンの状態で吸蔵することで結晶の成長を妨げ、デンドライトの発生を防いだリチウムイオン電池が、その後開発された。（したがって、負極側では化学反応がなくキャパシタ的に動作している。）

初期のリチウムイオン電池は、正極にコバルト酸リチウムが使用されていたが、コバルトが高価であることから、より安価なマンガン酸リチウムへの置き換えが進んだ。その後、容量を確保できるニッケル酸リチウムを正極に使用したリチウムイオン電池が登場した。また、電解液を導電性ポリマーに置き換えたリチウムイオンポリマー電池が開発され、液漏れなどを無くすことで安全性を高める開発も進められてきた。

現在、リチウムイオン電池は携帯電話、スマートフォン、ノートPCなどの電子機器に幅広く用いられている。さらに、三菱自動車のiMiEVや日産自動車のリーフといった電気自動車や、トヨタ自動車のプリウスαやプリウスPHVなどの一部のハイブリッド車にも応用されている。最近では、逼迫した電力事情に対応するために、住宅用のリチウムイオンバッテリーが製品化され、電力のピークカットや停電対策に役立てようとしている。

大容量のバッテリーを構成しようとした場合、1個のセルを大型化する方法と、小さいセルの並列接続数を増やす方法の2通りがある。従来の電池では並列数を増やすと電流や充電状態のバラツキが大きくなるといった弊害があったが、電圧変動範囲が大きいリチウムイオン電池の場合には並列数を増やしても問題が生じにくいという特徴がある。米国のテスラモータ社などでは、一般用途向けに量産されている18650型の円筒型リチウムイオン電池6,000本程度を並列&直列接続したものをバッテリーとして使用している。東海大学ソーラーカー「Tokai Challenger」のバッテリーは、ニッケル系正極材料を用いることで、約250Wh/kgという世界トップレベルのエネルギー密度を有する、パナソニック製NCR18650Aが使用された。これを15並列30直列に接続し、5kWhの蓄電量を得た。

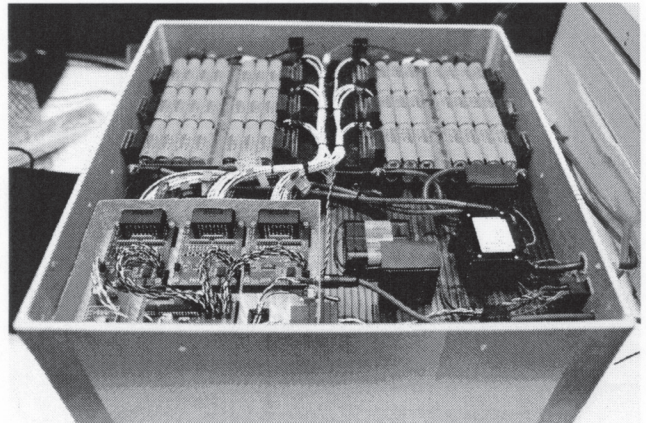


Fig. 5 Lithium ion battery used for a solar car “Tokai Challenger”.

リチウムイオン電池は、過充電、過放電に弱いことから、日本国内では制御回路をセットしたモジュールの状態で販売する自主規制が設けられている。東海大学ソーラーカーでも自作したバッテリー・マネジメント・システム(BMS)を搭載し、ブロックごとの電圧、電流、温度などを監視している。

5. 電気二重層キャパシタ

平行平板コンデンサの容量は、電極面積に比例し、電極間隔に反比例して増加する。固体と液体の異なる相の界面に、分子レベルの距離を隔ててプラスとマイナスの電荷が薄く層状に広がるのが電気二重層である。この電気二重層を1gあたり数千 m^2 の表面積を持つ活性炭に形成することで、巨大容量を実現したのが電気二重層キャ

パシタである。電極に印加される電圧が高くなると電気分解が始まるため、耐圧を上げることが原理上難しい。そのため、直列数を増やして使用されることが多い。

電気二重層キャパシタは化学反応を用いず、静電エネルギーの形で電気エネルギーを蓄えるため、充放電回数の制約を受けにくく、瞬間的なパワーの出し入れを得意とする。1998年7月、日本ケミコンが開発した水系電解液を用いた電気二重層キャパシタ DLCAP を Fig. 6 に示す。この EDLC は、東海大学の内田裕久研究室、星野博司研究室などが製作したニッケル水素電池に組み合わせられ東海大学ソーラーカーに搭載され、回生ブレーキの電力を蓄えるなどの検証実験が行われた。有人ソーラーカーで電気二重層キャパシタの搭載試験を行ったのは、1998年7月の東海大学が世界初の試みとなる^{3,4)}。

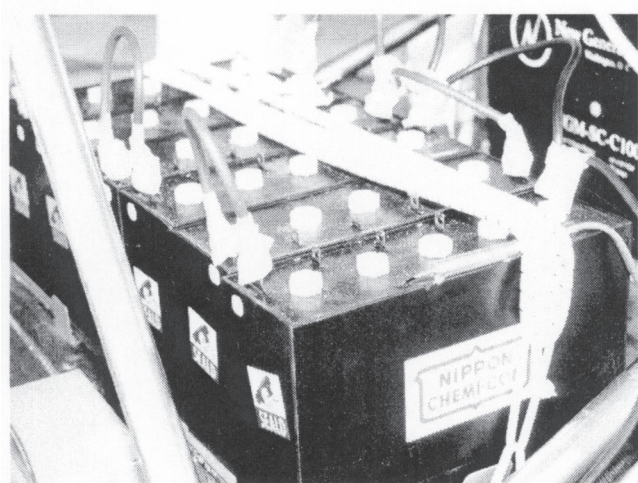


Fig. 6 Electric Double Layer Capacitors mounted on the Tokai University's solar car^{3,4)}.

その後、有機系の電解液を使用することで、1セルあたりの耐圧を 2.5V 程度に高めたキャパシタが主流となった。Fig. 7 にマツダの SKY ACTIVE システムなどに用いられた電気二重層キャパシタを示す⁵⁾。1200F という静電容量を達成しており、内部抵抗は 1mΩ 程度と極めて小さい。



Fig. 7 Electric Double Layer Capacitors having tremendous capacity.

このような電気二重層キャパシタは、東海大学チャレンジセンターの燃料電池車「ファラデーマジック 2」などに搭載され、燃料電池の負荷電流を平準化するとともに、回生ブレーキ使用時に発生する電気エネルギーを吸収できるようにした。同様に、電動フォークリフトにおける電力回生に電気二重層キャパシタが用いられた事例など、活用範囲は年々広がっている。

カーボンナノチューブなどを含めた炭素系電極材料や、リチウムを予めドーピングすることで使用電圧を高めたリチウムイオンキャパシタなど、電気二重層キャパシタの高容量化と低インピーダンス化は、継続して行われている。

6. まとめ

近年、蓄電技術へのニーズの高まりから、電池やキャパシタの開発が精力的に進められている。本解説では、使用量が多い鉛蓄電池、Ni-MH 電池、リチウムイオン電池に加え、電気二重層キャパシタについて筆者の研究事例などを交えて紹介した。

今後の展望として、拡大するニーズに応えるために、現行のリチウムイオン電池の高性能化と低コスト化が進行すると予想される。さらに、 dendrite 生成を抑えたリチウム二次電池の開発や、マグネシウム合金を使用した空気電池（燃料電池）など、新しい形態の電池が登場するものと思われる。とくに 5V 程度の広い電位窓を実現できる固体電解質の実現や、新材料として LiS の実用化にも期待がもたれる。

参考文献

- 1) パナソニックプレスキット: ECLIPSE LIVE FROM FUJIYAMA by SOLAR POWER, 2012.5.12.
- 2) 古川淳, 高田利通, 加納哲也, 門馬大輔: ウルトラバッテリーの開発, FB テクニカルニュース, No. 62, pp. 10-14, 2006.
- 3) 木村英樹: 電気二重層キャパシタの電気自動車への応用, 2008 最新電池技術大全電子ジャーナル, pp. 44-66, 2008.
- 4) 木村英樹, 松前義昭, 星野博司, 高本慶二, 平岡克己, 内田裕久, 渡辺真一郎, 高橋昌宏: 電気二重層キャパシタ, ニッケル水素電池および低転がり抵抗タイヤによるソーラーカーのエネルギー効率改善, 太陽エネルギー, Vol. 25, No. 2, pp. 45-52, 1999.
- 5) 日本ケミコン・プレスリリース: 電気二重層キャパシタ「DLCAP」自動車向けに供給開始, 2011年12月6日.

著者紹介

木村 英樹

東海大学工学部電気電子工学科教授

1964年生まれ。1994年東海大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程後期修了。博士(工学)
東海大学チャレンジセンター次長, 日本太陽エネルギー学会理事, 応用物理学会会員, 電気学
会会員, 全日本学生ソーラー&FCカーチャンピオンシップ理事, ソーラーカーレース鈴鹿技
術アドバイザー

主な研究分野は, エネルギー変換・貯蔵であり, 超高効率ブラシレスDCモータの開発, 電気
二重層キャパシタの応用などの研究に従事。これらの技術を具現化したものとして世界最速
ソーラーカーの開発, 超省エネルギー電気自動車, 超省エネルギー燃料電池自動車などがある。
著書: 電気自動車のしくみと製作 (オーム社, 2006), 世界最速のソーラーカー (東海大学教
育研究所, 2010), ソーラーカーで未来を走る (くもん出版, 2011), 太陽エネルギーがわかる
本 (オーム社, 2012) その他

趣味: 写真・ビデオ撮影, 家電評論, インターネット通信, スキー

