

電気二重層キャパシタの劣化解析技術 Degradation Analysis Technology for Electric Double Layer Capacitor

宇都宮 隆*¹ 阪井 博行*² 藤田 弘輝*³
Takashi Utsunomiya Hiroyuki Sakai Hiroki Fujita

要 約

乗用車として世界で初めて電気二重層キャパシタ（以下、キャパシタ）を採用したマツダの減速回生システム“i-ELOOP”は2012年10月のアテンザに搭載以降、アクセラ、新型デミオ、CX-5（中国向け）と適応車種を拡大させてきている。燃料消費として非効率な“発電”をゼロにするというi-ELOOPの初期コンセプトの下にi-stopとの組み合わせで約10%の燃費改善（実用走行時）を可能にした。“i-ELOOP”の蓄電デバイスとしてキャパシタを採用するに当たり、他の蓄電池にはない優れた特徴を踏まえ、車載適用に必要な技術、特に車載を模擬した劣化に関する解析技術と劣化予測技術を開発した。

Summary

Mazda's regenerative braking system “i-ELOOP”, which is equipped with an electric double layer capacitor (hereinafter referred to as the “capacitor”), is the first of its kind in the world that has been mounted on a passenger car. The i-ELOOP was first mounted on the Atenza in October 2012, followed by the Axela, New Demio, and CX-5 (for China), and is now widely appreciated by world customers. Based on its initial concept of bringing inefficient “power generation” to zero, the i-ELOOP system, in combination with the i-stop, achieved an approximate 10% improvement in mileage. In connection with the capacitor deployed as an electric storage device for the i-ELOOP system, this article introduces a technology necessary for its on-vehicle application, results of deterioration test in a simulated on-vehicle condition, an analysis technique used and a deterioration prediction technology, in light of its distinctive characteristics that other storage batteries do not have.

1. はじめに

近年，“燃費”や“走り”の向上を目的として、減速時に熱として捨てられていた運動エネルギーを回収し、電気エネルギーとして有効に利用する減速回生システムが注目を集めている。⁽¹⁾

マツダは技術開発の長期ビジョンである「サステイナブル“Zoom-Zoom”宣言」に基づき、「走る歓び“ZOOM-ZOOM”」と「優れた環境・安全性能」を両立する取り組みの一環として、乗用車としては世界で初めてキャパシタを採用した減速回生システム“i-ELOOP”を2012年に発表し、それ以降適用車種を拡大してきた。Fig. 1に示すように減速時には車両の持っている運動エネルギーで発電することで、発電コスト（燃料代）をゼロにすることができ、また、Fig. 2に示すように加速時には減速時に発電し

た電気エネルギーを電装品などへの電力供給に使用できるため、今まで発電のために使用したエンジン出力の一部を走りに振り向けることができる。このようにi-ELOOPシステムは発電が不要となり、“燃費”と“走り”の向上が両立可能なシステムとなっている。

減速時の運動エネルギーを電気エネルギーとして蓄えるキャパシタは、電極と電解液の界面上で形成される電気二重層を利用した蓄電デバイスである。電極の活物質には比表面積の大きな活性炭が用いられ、電解液には充放電による電荷移動の役割を担う支持塩を有機溶媒に溶解させた混合液が用いられる。電解液中のイオン（アニオンとカチオン）が活性炭表面に移動・吸着することで静電容量＝キャパシタンスが発現する。このようにキャパシタはエネルギーを出し入れする充放電過程において化学反応を介さないため、理論上、充放電における劣化はなく、大電流での充

*1～3 技術研究所
Technical Research Center

放電が可能である。

これら優れた特徴を有するキャパシタは、エンジンルームに搭載されるため長期間にわたって過酷な環境下にさらされ続ける。その際に徐々にダメージが蓄積したとしても車両としての機能を十分に発揮し続ける必要がある。このダメージの蓄積=劣化のメカニズムを正確に理解し、そして予測することはキャパシタを使いこなすための重要な技術である。

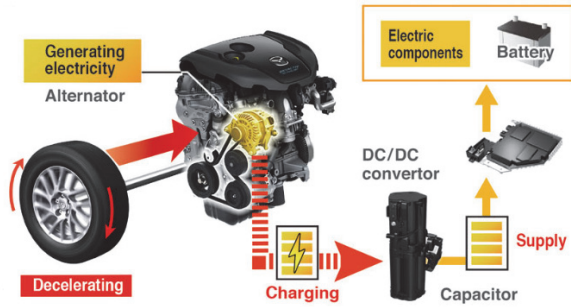


Fig. 1 Efficiency Image of the Regenerative Braking System (Deceleration)

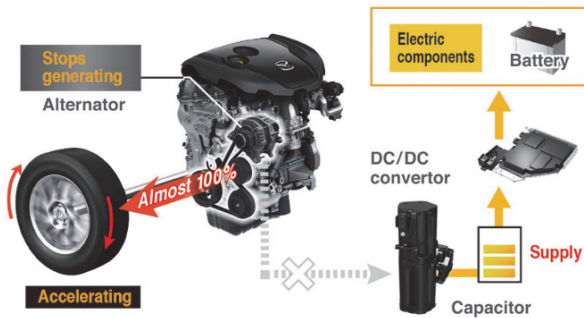


Fig. 2 Efficiency Image of the Regenerative Braking System (Acceleration)

2. キャパシタの特徴

マツダの減速回生システムi-ELOOPの蓄電デバイスとしてキャパシタが採用された理由としては、効率的な減速回生を実現する“高い入出力特性”，外部環境温度に左右されない“温度依存性”，あらゆるユーザーにおいてメンテナンスフリーを可能とする“長寿命特性”といった特徴を高いレベルで有しているためである。以下に、これらのキャパシタの特徴について紹介する。

2.1 高い入出力特性

キャパシタはイオンの物理吸着を利用した蓄電デバイスであるため、低抵抗で、非常に高い入出力特性を有している。Fig. 3, 4に15A~200Aの電流値での入出力特性の結果を示す。一般的に、乗用車ではオルタネータによる発電

能力とハーネスでの送電能力を考慮し、最大200A程度の電流受け入れ性が求められる。キャパシタは200Aという大電流に対して約90%という高い容量維持率を有している。更に、キャパシタは化学反応を伴わないため抵抗に関して、イオン濃度や拡散によるState of Charge (SOC：充電状態)に対する依存性がほとんどない。つまり、どのようなSOCであっても低抵抗な状態を維持できる。よって、車両にとっては常に大電流での回生が可能となるため、減速時に高効率でエネルギーを回収することが期待できる。

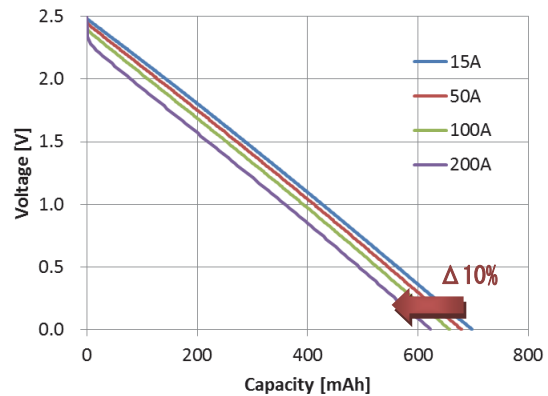


Fig. 3 Discharge Profiles of the Capacitor under Constant-current Cycling at 25°C

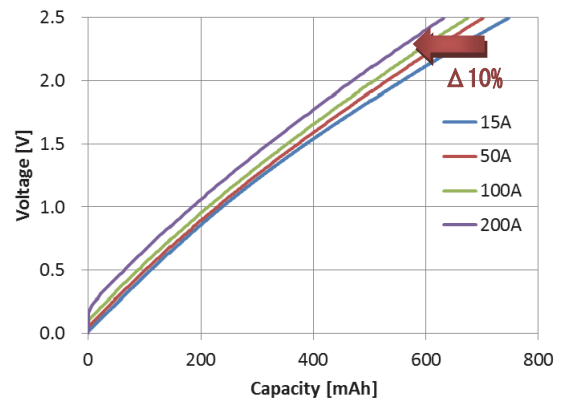


Fig. 4 Charge Profiles of the Capacitor under Constant-current Cycling at 25°C

2.2 温度依存性

車両に求められる温度適用範囲はユーザーの使い方、つまりライフスタイルや気候・環境によって規定される。車両の機能部品として使用されるキャパシタも例外ではない。あらゆる条件に対応するためには、極低温から高温まで対応することが理想となる。Fig. 5に100Aでの静電容量の温度依存性を示す。静電容量に関し、放電時は70°Cから30°Cという広い温度範囲においてもほとんど変化がなく、

充電時でも低温でのわずかな低下に留まった。低温時の充電においてもリチウムイオン電池で懸念されるリチウム析出のような安全性に直結する心配は全くないため、低温での大電流の受け入れにも適している。

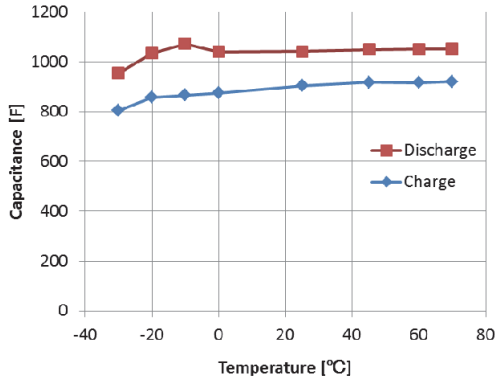


Fig. 5 Temperature Dependence of the Capacitance

2.3 長寿命特性

キャパシタは比較的温和な条件下では劣化がほとんど進行せず、数百万サイクルという長期間の寿命を有している。しかし、高温・高電圧といった高負荷状態では、容量減少や抵抗増加といった劣化が進行する。キャパシタは電気二重層と呼ばれる活物質＝活性炭表面にイオンが吸着されることで静電容量＝キャパシタンスを発現することから、この吸着が阻害されると劣化が進行することになると考えられる。

前途のとおり、車両の使われ方はユーザによって変わるため、キャパシタも世界中のさまざまなユーザに対応できる寿命特性を有しておく必要があるため、高負荷状態で運用されることを想定した、セル温度70°Cで充電200A、放電50Aを繰り返したサイクル特性の結果をFig. 6に示す。これはマツダで定める24万キロ相当の走行距離に相当し、温度は砂漠地帯でのエンジンルーム内温度を想定したものである。この過酷な試験に対して、キャパシタは約85%という高い容量維持率であった。

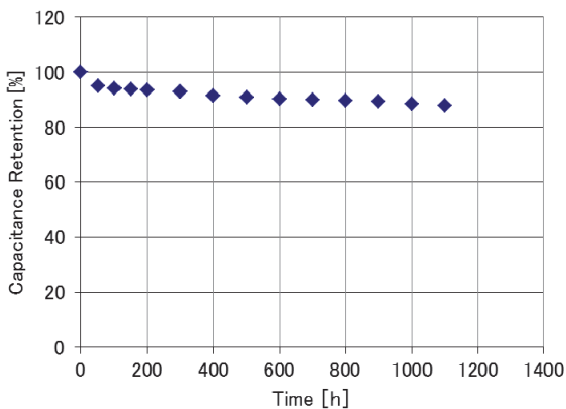


Fig. 6 Discharge Capacity Retention by the Cycle Test

3. 劣化メカニズム

キャパシタの蓄電原理から劣化＝静電容量が減少とは、活性炭表面へのイオンの物理吸着能力が低下することである。この原理原則に従い、新品と劣化品のキャパシタを用いてイオンの物理吸着に寄与する活性炭と電解液の物性と電極について分析を実施し、化学的および物理的な変化について解析を試みた。

3.1 活性炭

Fig. 7に高負荷状態に長時間放置したキャパシタの放電カーブを示す。初期状態と比較して容量維持率約80%、抵抗上昇率約100%となった。容量維持率約80%ということはキャパシタの容量発現メカニズムからイオンの吸着能力が約20%低下したと推定することができる。このイオンの吸着サイトが活性炭表面に着目して、正負極それぞれの比表面積を評価した。Fig. 8に結果を示す。劣化状態の活性炭の比表面積は初期状態と比較して、正極で約30%、負極で約10%低下していることが分かった。Fig. 9にこの活性炭の細孔分布を示す。比表面積低下に伴う細孔体積の低下がみられるが、細孔の分布形状はほとんど変化していないことから、この比表面積の変化量はイオンの吸着サイト数の変化量と推定できる。つまり、静電容量に寄与するイオンの吸着サイト数は正極で30%、負極で10%低下したこととなる。吸着サイト数の減少は各電極のキャパシタンスの減少と同一であるから、Table 1よりセルとしてのキャパシタンス減少率を算出すると、約20%となり、Fig. 7で示した実測での容量減少率と一致した。よって、容量低下の主要因は比表面積の低下が主要因であると考えられる。

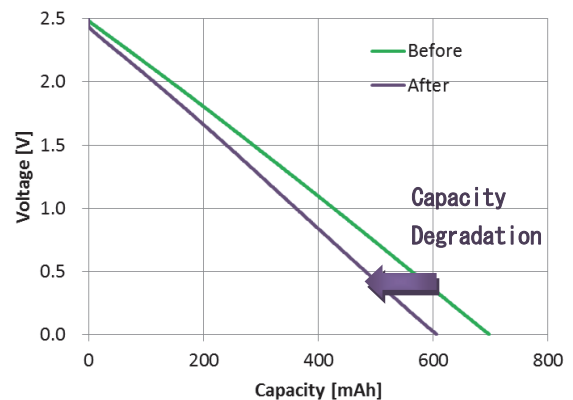


Fig. 7 Discharge Profiles of the Capacitor under Accelerated Aging at 25°C

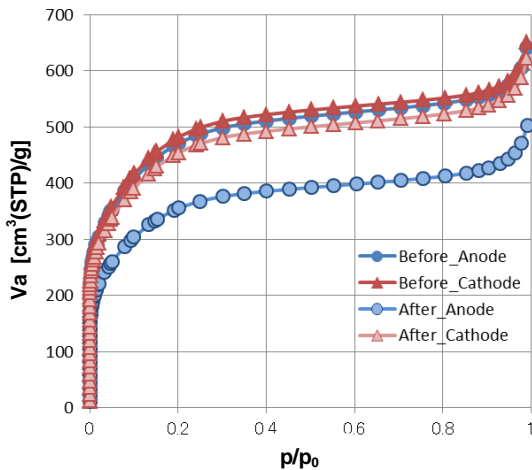


Fig. 8 Specific Surface Area of the Activated Carbon

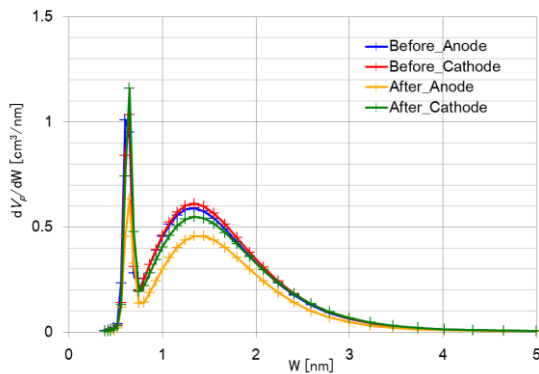


Fig. 9 Pore Distributions of the Activated Carbon

Table 1 Calculated Cell Capacitance Ratio from Several Electrodes

	C ₊	C ₋	C _{cell}
Before	100%	100%	100%
After	72%	95%	82%

* Theoretical Capacitance of Capacitor Cell

$$C_{cell} = \frac{C_+ C_-}{C_+ + C_-}$$

C_{cell} : Capacitance of Cell

C₊ : Capacitance of Positive Electrode

C₋ : Capacitance of Negative Electrode

3.2 電解液

電解液は有機物であり、材料固有の分解電位を有している。高電圧では熱力学的に安定な電子状態から外れることになり、特に高温状態では電極表面上で不可逆な分解反応が加速度的に進行することが懸念される。このような高負荷状態で劣化したキャパシタの電解液に化学的な変化が生じていないかをNMRを用いて分析した。結果をFig. 10に示す。新品時の電解液成分を標準として、劣化後の電解

液と比較して示した。劣化前後でケミカルシフトに違いが見られていないこと、劣化後に新しいピークが検出されていないことから、今回の高負荷条件での試験では電解液は劣化にほとんど影響がないことが示唆された。

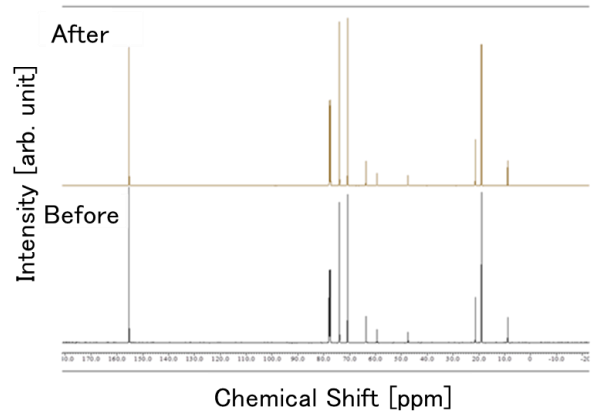


Fig. 10 ¹³C NMR Spectra of Electrolyte for the Capacitor

3.3 電極

吸着サイトの減少は電極の有効面積の減少でもある。有効面積が20%減少し、面積当たりの抵抗が変化しなかったと仮定すると、“100÷80=125”となり約25%の抵抗上昇となる。実際は、約100%の抵抗上昇であるので、残りの75%分は有効面積以外に原因があると推定できる。静電容量には直接起因しなかった抵抗上昇の原因としては、電解液の分解物の堆積、気体発生、バインダや導電助剤のマイグレーションなどが考えられる。Fig. 11に劣化前後での電極断面のSEM像を示す。初期状態の電極は活性炭と導電助剤が均一に分散していることが分かるのに対して、劣化後の電極は導電助剤が偏在している箇所が散見され、ハレーションしている様子が確認できた。SEM像で現れるハレーションは、局所的な帯電を反映したものであり、部分的に低い導電率であることが推定される。炭素材料で構成される活性炭や導電助剤の導電率の低下は考えづらいため、電極内で唯一の絶縁物であるバインダの偏在の可能性が高い。バインダは導電助剤との親和性が高いため、結果的にハレーションが発生している部分には導電助剤も偏在していたと考えられる。

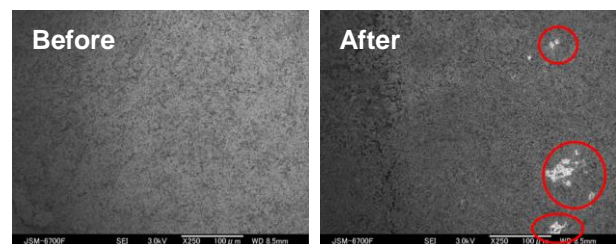


Fig. 11 SEM Images of Stripping Surface for the Electrode (Circle: Halation)

4. 劣化予測技術

上記のようなダメージが蓄積することで、容量減少や抵抗上昇といった劣化が発生することは結果であり、使われ方にその根本的な原因が存在するはずである。原因＝劣化因子として、“電圧”、“温度”、“電流”の3つを仮定し、それらの影響度を調査した。“電圧”は一定の温度環境下で異なる電圧での保存試験，“温度”は一定の電圧負荷状態で異なる環境温度での保存試験，“電流”は電圧範囲を指定した一定温度環境化での定電流サイクル試験によりそれぞれの劣化に対する依存性を検証した。その結果、

“電圧”はバトラーボルマー則，“温度”はアレニウス則に従った規則性を有していた。しかし，“電流”は劣化への影響はほとんど確認されなかったため、そのような規則性はないと判断した。以上の結果より“電圧”と“温度”の二つの変数に対して線形化された劣化との相関関係を与えることができるため、劣化予測としての活用を試みた。

一般的な使われ方を模擬した走行モードでのキャパシタに掛かる入出力と環境温度から劣化因子として“電圧”および“温度”を抽出し、モデル化した劣化予測式とベンチ評価での実測との検証を実施した。結果をFig. 12に示す。実測と劣化予測との劣化率の誤差は±3%以内であった。キャパシタは“電圧”、“温度”という基本的かつ単純な劣化情報から規則性をモデル化し、種々の車両の使われ方に対する劣化予測が可能であることを確認した。

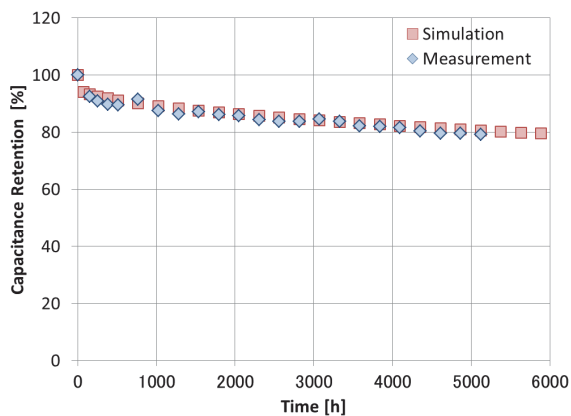


Fig. 12 Discharge Capacity Retention by the Cycle Test

5. おわりに

キャパシタは高い入出力特性を有し、低電圧であっても高効率なエネルギーの出し入れが可能である。更に、過酷な環境条件であっても減速回生能力を長期間にわたって維持することが可能である。減速回生システムのように短時間での入出力が多く、あらゆる環境下で満足できる機能を

発揮するためにはキャパシタは十分な能力を有している。また、劣化のメカニズムと材料物性の紐付、劣化因子と影響度の規則性から車両の使われ方を模擬した劣化予測が可能となった。

今後、お客様にとって有意義であると感じていただける車両としての機能を拡張させていくため、劣化解析技術や劣化予測技術を進化させ、キャパシタの可能性を早期に見極めていく。

参考文献

- (1) 高橋ほか：減速エネルギー回生システム“i-ELOOP”の開発，マツダ技報，No.30，pp.37-42 (2012)

■ 著 者 ■



宇都宮 隆



阪井 博行



藤田 弘輝