

〔研究〕

ハイブリッド電気自動車レドックス・スーパーキャパシタの研究開発と実車試験

R&D of Redox Super Capacitor for Hybrid Car and on Vehicle Test

野崎 健 根岸 明
K.NOZAKI A.NEGISHI

A specially designed redox battery named as redox super capacitor (RSC) was developed for power storage applications. Characteristics of the RSC was demonstrated with a 10 kW system on an electric vehicle. Feasibility of RSC was studied for power storage systems and the estimated performance was compared with those of double layer capacitor, lead acid battery, nickel metal hydride battery and lithium ion battery. It is concluded that the RSC is most suitable for PV and wind power generating systems to reduce unfavorable fluctuation from those system. To improve the cell performance, a small testing cell with apparent electrode area of 0.28 cm² has been developed and tested to evaluate carbon fibers for electrodes of the redox super capacitor, which is filled with the electrolyte solutions of redox ions such as V(II/III)-V(IV/V) and gives high power output like as super capacitors. The testing cell was operated potetiostatically by CV(cyclic voltammetry), and the analysis of reaction mechanism on the positive electrode by coulo-galvanometry shows same kind of self-catalytic reaction.

§ 1 はじめに

ハイブリッド型電動車，電力回生装置，非常用電源，その他の電力貯蔵設備に，数万サイクル以上の寿命を有する電気二重層キャパシタが有望視されているが，大型化（特に高電圧設計）が困難で，エネルギー密度が低く，コストも高い。そこで，電子技術総合研究所を中心とする研究グループでは，バナジウムレドックスフロー電池の技術を利用して，従来の電気二重層キャパシタの十倍程度のエネルギー密度を有するレドックス・スーパーキャパシタの研究を，新エネルギー・産業技術総合開発機構の新規産業創造型提案公募事業で実施した¹⁾。その結果，可能性と性能を確認するとともに，大型化したレドックス・スーパーキャパシタを電動車両に積載して実証試験を行い，下記(1)～(4)の成果を得たので，その

概要を報告する。

- (1) 基礎・材料研究：レドックス・スーパーキャパシタに適する水素過電圧が大きく，電極反応が迅速な炭素電極の探索・改良研究を行うため，大電流密度測定セルを研究開発し，クーロガルバノメトリーを適用して正極反応が複雑な自己触媒反応であることを発見した。
- (2) 高電圧化研究：レドックス・スーパーキャパシタを多数個直列接続するための改良研究とシステム研究開発を進め，直列接続された各セルの充電状態の均等化（ばらつきの抑制）技術を開発し特許出願した。
- (3) 大型化・実証研究：ハイブリッド型電動車用を想定した大型レドックス・スーパーキャパシタ（最大力 20 kW，出力電圧約 100 V）を試作，電気自動車に搭載して実証試験を行い，問題点を

KEY WORDS：レドックス・スーパーキャパシタ，ハイブリッド電気自動車，レドックスフロー電池

抽出して実用化の目途をつけた。

- (4) 各種用途の調査：ハイブリッド型電動車以外に、電力回生装置、非常用電源、その他の電力貯蔵設備に関する用途と技術課題、実用化のためのシナリオを調査・研究した。

§ 2 レドックス・スーパーキャパシタの原理

レドックス・スーパーキャパシタは、その原型である全バナジウムレドックスフロー型電池²⁾と同じくバナジウム()/()及び()/()の硫酸酸性水溶液を、それぞれ負極液及び正極液とする二次電池である。上記正負極液を含浸させた炭素繊維正負極をイオン交換膜を介して小容量の電池を構成することにより、スーパーキャパシタ類似の特性を表現させることを目的としている。バナジウムレドックスフロー電池は優れた経済性とサイクル寿命を有し、太陽光発電用あるいはロードレリング用電池として実用化が進められており²⁾、電解液、電極材料、イオン交換膜などがレドックス・スーパーキャパシタと共通技術であるので、研究開発が迅速に進むものと期待される。電子技術総合研究所を中心とする本研究グループでは太陽光発電システム用レドックスフロー電池の電解液を静止して充放電する基礎研究に基づき^{3,4)}、これが電気二重層キャパシタと同等の機能を実現できることを見出して本研究を開始するに至った。

§ 3 研究開発結果

3.1 基礎・材料研究

レドックス・スーパーキャパシタの基本特性を、電極厚さ2mm、空隙率60%の炭素繊維電極及び1.5Mのバナジウム系電解液を使用するものとして試算する⁵⁾。電気量は電極内部に含浸されている電解液量(0.12cm³/cm²)から17.4C/cm²、SOC範囲を15~85%とすれば、12.2C/cm²(33.9Ah/m²)である。また、セル抵抗率2Ω/cm²、放電時間60s程度を想定すれば、最大電流密度0.2A/cm²、過電圧0.4Vとなる。定格電流密度0.1A/cm²で出力セル電圧は1V程度であるから、1000cm²程度の電極面積の単セルで概略100A、出力100Wが得られる。これより、100セル直列で出

力10kW、現状技術(後述)で総重量100kg(セルあたり重量1kg)は可能であるので出力密度は100W/kg、エネルギー密度1.7Wh/kgとなる。最終的な研究開発目標値は500W/kg(1分率でエネルギー密度8.3Wh/kg)であるので⁶⁾、セル抵抗率を改善して1Ω/cm²とするとともに、全体の軽量化を計って総重量40kg程度を達しなくてはならない。

レドックス・スーパーキャパシタはレドックスフロー電池と同じくバイポーラ直列接続によりスタックが構成されるので、セルの単位面積あたりの抵抗率を評価基準として使うことができる。鉄-クロム系レドックスフロー電池の場合、1.8Ω/cm²のセルでイオン交換膜の抵抗率0.6Ω/cm²、電解液抵抗(両極合計)0.2Ω/cm²、電極抵抗0.8Ω/cm²、その他0.2Ω/cm²程度と推定された⁷⁾。バナジウム系レドックスフロー電池の数値は公表されていないが、イオン交換膜の抵抗率0.2Ω/cm²、電解液抵抗(両極合計)0.4Ω/cm²、電極抵抗0.3Ω/cm²、その他0.1Ω/cm²程度で、1.0Ω/cm²のセル抵抗率を達成できるものと考えられている⁸⁾。これより電解液抵抗を削減するのが、セル抵抗率を減少させるのに最適であると判断されるが、レドックス・スーパーキャパシタの場合、電極に保持される電解液の量が電池容量を規定するので、電極を薄くしてセル抵抗率を削減するには、電極の空隙率を増加させて電解液保持量を維持する必要がある^{5,9)}。

さらに、レドックス・スーパーキャパシタに適する水素過電圧が大きく、バナジウムレドックスイオンの電極反応が迅速な炭素電極の探索・改良研究を行うための大電流密度測定セルを研究開発し^{10,11)}、Fig.1,2に示すようにクーロガルバノメトリーを適用して電極反応を解析したところ、正極反応が自己触媒反応であることを発見した¹²⁾。さらにサイクリックボルタンメトリーにより正極の反応解析を進めた¹³⁾。

3.2 高電圧化研究

レドックス・スーパーキャパシタを多数個直列接続するためのレドックス・スーパーキャパシタの改良研究とシステム研究開発を進め、直列接続された各セルの充電状態の均等化(ばらつきの抑制)技術を開発し、特許出願した¹⁴⁾。

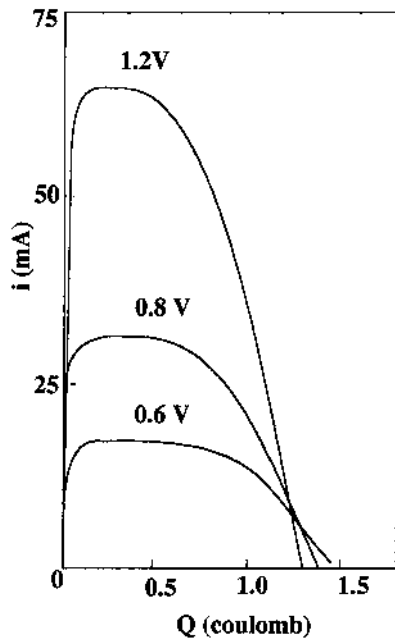


Fig.1 Example of coulo-galvanography (charge)

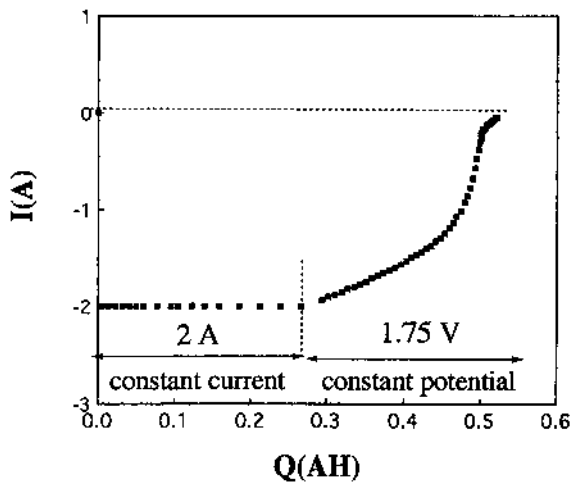


Fig.2 Example of coulo-galvanography (discharge)

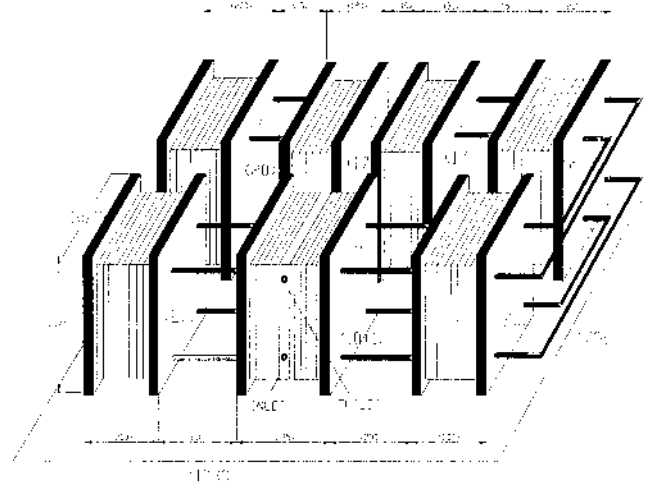


Fig.3 Test stack of RSC on vehicle

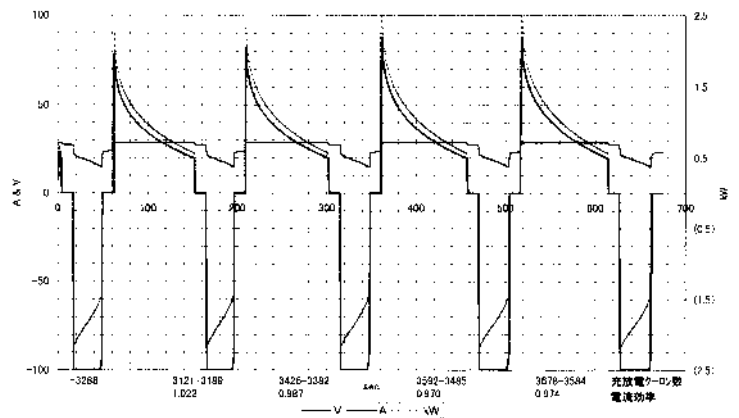


Fig.4 Testing results of No.5 module at constant voltage charge and constant current discharge

3.3 大型化・実証研究

ハイブリッド型電動車用を想定した大型レドックス・スーパーキャパシタ（最大力 20 kW，出力電圧約 100 V）を試作した。問題点を摘出して実用化の目途をつけるため、1998年2月に鉛蓄電池方式の電気自動車にレドックス・スーパーキャパシタを併載し実走行実験を行った。車載したレドックス・スーパーキャパシタのスタック図をFig.3，No.5モジュールの定電圧充電 - 定電流放電特性をFig.4，レドックス・スーパーキャパシタのセル構成部材及び車載実験の様子をPhoto-1～4に，それぞれ示す¹⁵⁾。

§ 4 他方式との比較

ハイブリッド車用のパワー貯蔵装置は，小型車用で定格出力 50 kW，重量 100 kg程度と推定されるので出力密度は500 W/kg，定格出力電圧を 200 Vとすれば出力電流は 250 Aとなる。そこで，鉛蓄電池，ニッケル - 金属水素化物電池(Ni - MH)，リチウムイオン電池，レドックス・スーパーキャパシタ (RSC)，ダブルレイヤーキャパシタ (DLC)を比較した結果をTable1,2に示す。

Table 1 よりニッケル - 金属水素化物電池とリチウムイオン電池は 3分以上の放電が可能であるが，鉛蓄電池，RSC，DLC は 1分程度の持続時間しかないので，ハイブリッド車の加速時間の仕様を満たすかを

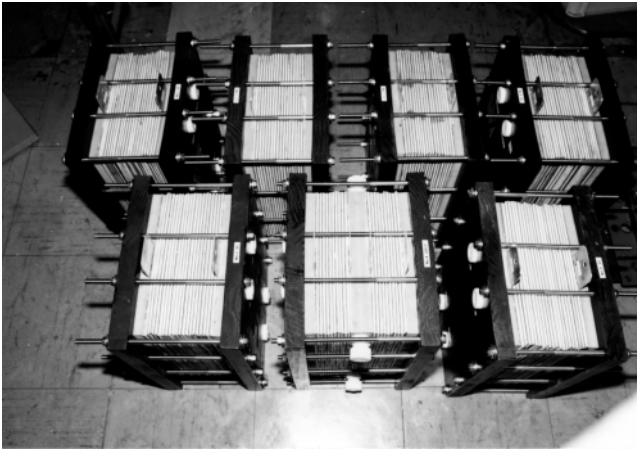


Photo. 1

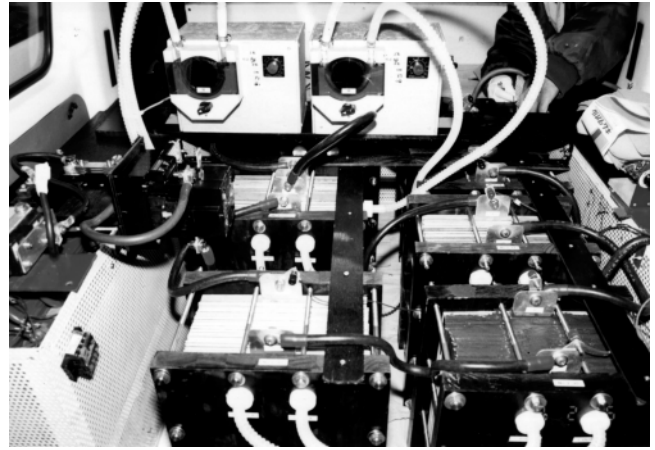


Photo.2



Photo.3



Photo.4

Photo.1 ~ 4 On vehicle testing of 10 kW RSC

確認する必要がある。

Table2 において抵抗率は上記の放電条件で 10 %の電圧損失になる値から計算したが、各電池とも現状技術でほぼ十分であると判断される。50 kW システムの価格は 10 ¥/Wでも 50 万円になるので、鉛蓄電池以外はコスト低減が重要である。なお、レドックス・

スーパーキャパシタと二重層容量は重量あたりの価格からコストを推定した。寿命は年間 1 万サイクル (50 サイクル/日 × 200 日/年) 程度は必要とされるので、鉛蓄電池については出力密度を半減あるいは飛躍的な寿命改善が必要である。ニッケル - 金属水素化物電池とリチウムイオン電池は放電時間を 1/3 にす

Table1 Comparison of Power Storage Units with Power Density of 500 W/kg (1)

	Energy Density Wh/kg	Cell Voltage V	Number of Cell	SOC Range%	Duration min
Pb-PbO2	40	1.8	111	90-65	1.08
Ni-MH	70	1	200	70-30	3.02
Li-ion	100	3.6	56	65-40	3.24
RSC	12	1.08	185	90-25	0.84 (50s)
DLC	10	1	200	100-25	0.81 (49s)

Specification of power storage unit: 50 kW, 100 kg, 200 V, 250 A, 500 W/kg

Table2 Comparison of Power Storage Units with Power Density of 500 W/kg (2)

	Resistivity m · Ah	Cost			Cycle Life
		¥/Wh	¥/kg	¥/W	
Pb-PbO2	14	10-80	400- 3200	0.8-6.4	4000-6000
Ni-MH	17	70-200	4900-14000	9.8-28	6000-10000
Li-ion	75	50-50	5000-50000	10 -100	3000- 6000
RSC	1.8	(417-4167)	5000-50000	10 -100	(5 yr?)
DLC	0.8	(500-5000)	5000-50000	10 -100	(5 yr)

れば寿命は3倍以上になるので数年は可能かもしれない。レドックス・スーパーキャパシタと二重層容量の寿命はサイクルに依存しないので耐用年数で表した。

レドックスフロー電池では電解液を循環することにより直列接続された各セルの充電状態のバラツキを抑える機能があり、他の方式にはないレドックス・スーパーキャパシタの特徴の一つであり、この機能を利用したりチウム電池の均等充電法を発明・出願した¹⁴⁾。これに対し、配管部分のシャント電流損失と隔膜を通してのレドックスイオンの相互拡散による自己放電が無視できず、今後の大きな研究開発課題である。

以上の他方式との比較に基づく検討結果からハイブリッド車用にレドックス・スーパーキャパシタを実用化するには、各特性の大幅な向上と経済性の向上が必要と判断される。このため、現状技術でレドックス・スーパーキャパシタの利用分野を確立し、製造技術、信頼性等の実績を上げるのと平行して、材料等に係る基礎研究を進めて、将来のハイブリッド車用レドックス・スーパーキャパシタを実用化するのが現実的であると判断される。

現状技術で可能なレドックス・スーパーキャパシタの利用分野としては、太陽光発電システムの日照変動に伴う出力変動の抑制¹⁹⁾と風力発電の出力変動の抑制²⁰⁾などが考えられる。

§ 5 まとめ

本研究におけるレドックス・スーパーキャパシタのシステム開発は§ 2.3の大型化・実証研究に見られるように計画通り順調に進行した。

しかし、§ 2.1の基礎・材料研究に見られるように、最も基本的といえるレドックス・スーパーキャパシタの正極の電極反応が予想外に複雑であり、レドックス・スーパーキャパシタの性能に相当影響を及ぼすことが明らかになった。

このバナジウム系レドックスイオンの電極反応の問題は、レドックスフロー電池が比較的遅い電極反応で目標性能を達成できるので、レドックスフロー電池の研究開発で既に十分検討済みであると楽観して、この電極反応の異常を見逃していたためであ

る。これに対し、高出力が要求されるレドックス・スーパーキャパシタにおいては、より早い電極反応解析を必要とするので、基礎研究としてクーロガルバノメトリーなどの測定・解析手法を新たに適用したところ今回の発見に至った。問題点の所在が明らかになり、解析手法も確立しつつあるので、遠からず全て解決できると予想されるが、基礎研究の重要性を痛感させられた。なお、本研究は平成8年度NEDO提案公募研究(8H代-109:レドックス・スーパーキャパシタの研究開発)において電総研-埼玉工大-三井造船により研究開発された成果に基づきまとめたものであり、ご協力を頂いた関係各位に深く感謝します。

引用文献

- 1) 野崎ほか:平成8年度独創的産業技術研究開発促進事業成果報告会予稿集, p160 (1998).
- 2) M. Nakajima et al.: DENKIKAGAKU, 66(6), 600(1998).
- 3) 津田, 黒川, 野崎:電気学会論文誌B, 112(11), 1021 (1992) .
- 4) I. Tsuda, K. Kurokawa, K. Nozaki: WCPEC-1 meeting (1994).
- 5) 野崎ほか:第39回電池討論会予稿集, 3B05 (1998) .
- 6) 内山ほか:第37回電池討論会予稿集, 1C04, p351 (1996) .
- 7) 野崎ほか: DENKI KAGAKU, 57(10), 987 (1989).
- 8) 平成8年度, N E D O太陽光発電システム実用化技術開発(太陽光発電用太陽電池開発部会)報告書 (1987) .
- 9) 野崎ほか:第38回電池討論会, 1D05, p339(1997) .
- 10) 根岸ほか:第38回電池討論会, 1D03, p335(1997) .
- 11) 内山ほか:第38回電池討論会, 1D04, p337(1997) .
- 12) 内山ほか:第39回電池討論会予稿集, 3B03(1998) .
- 13) 根岸ほか:第39回電池討論会予稿集, 3B04(1998) .
- 14) 野崎ほか:特願平10-24762(1998) .
- 15) 神尾ほか:第39回電池討論会予稿集, 3B06(1998) .
- 16) 佐藤ほか:ソーダと塩素, 49 (579), 149(1998) .
- 17) 野崎:セラミックス, 31(8), 647(1996) .
- 18) 加藤ほか:第39回電池討論会予稿集, 1C03(1998) .
- 19) 日本工業標準調査会(審議):JIS C 8972「太陽光発電用長時間率鉛蓄電池の試験方法」解説(1997) .

- 20) NEDO太陽技術開発室：「平成9年度ニューサン
シャイン計画太陽光発電システム実用化技術（研究開
発管理，システム開発部会）」報告書，p.113(1998)．
(1999.7.5受付)

著者紹介



野 崎 健

Ken NOZAKI

エネルギー部

E-mail:e6806@etl.go.jp

新型電池、燃料電池などの電気化学的エネルギー
技術の研究、地球環境技術の研究に従事



根 岸 明

Akira NEGISHI

エネルギー部

E-mail:e6807@etl.go.jp

電気化学的エネルギー変換・貯蔵に関する研究，
地球環境技術の研究に従事