高信頼性円筒型リチウムイオンキャパシタ

High Reliability Cylindrical Lithium Ion Capacitor

上原秀秋* Hideaki Uehara 高橋昭夫* Akio Takahashi 濱 良樹* Yoshiki Hama

正極に電気二重層キャパシタ用の活性炭を,負極にリチウムイオ ン電池用の炭素材を用いた円筒型リチウムイオンキャパシタを開発 した。このキャパシタは、以下の特長を有することが分かった。 ①電気二重層キャパシタに比べて約4倍の高エネルギー密度である, ②電気二重層キャパシタに比べてフロート充電時の容量低下が大幅 に小さい,③95℃で1000時間満充電保持しても特性劣化が少なく, 高温での使用可能性がある,④100Aで満充電量を超える充電を継続 しても破裂発火は無く,安全性が高い。今後はこれらの長所を活か して,産業用の電源市場に展開していく。

We have developed a cylindrical lithium-ion capacitor consisting of a positive electrode using activated carbon, the same as that for electrical double layer capacitors (EDLC), and the negative electrode using carbon material, the same as used for lithium-ion batteries. The lithium-ion capacitor shows about 4 times as high energy density as that of a conventional EDLC. The capacity loss under float charging was one order lower than that of a conventional EDLC. It showed slight degradation after storage under fully charged at 95 degrees C for 1000 h, which implies good durability under severe conditions. No explosion and no ignition were observed even in over-charge testing. We will soon launch this product into the market of industrial power supplies.

〔1〕緒 言

電気二重層キャパシタ(以下,EDLCと記す)は充放 電のサイクル寿命に優れており,耐フロート充電性にも 優れていることから,携帯電話等の小型バックアップ電 源として用いられてきた。1990年台からEDLCの大型化 と低抵抗化が進み¹⁾,電池のような複雑な充放電の制御 を行わなくても大電流の入出力が可能なことから,電動 ブレーキのフェールセーフ用電源,風力発電機のブレー ド制御等の産業用補助電源,瞬時電圧低下補償装置の主 電源など,様々な分野に用いられるようになった。

このようにEDLCは使い易いデバイスではあるが, ①エネルギー密度が小さいためにモジュールが大きい, ②電圧が低く(セルあたり2.5V,長期使用時の容量低下 や抵抗の上昇を考慮してセルあたり2.3V以下で使われる ことが多い),高出力を得ようとすると直列数が多くなる, ③自動車のボンネット内や建設機械のエンジンルームの ような過酷な環境に耐えられないなどの不足点があるた め,さらに高出力で高信頼性の蓄電デバイスが求められ るようになってきた。

一方,EDLCのエネルギー不足を補うための様々な提案がされてきた^{2)~6)}。それらの提案の中で,負極にリチウムイオン電池(以下,LiBと記す)用の電極材を,正極にEDLCと同じ高比表面積活性炭を用いる技術が注目を集めている^{7) 8)}。この原理に基づいたデバイスは,①EDLCの2倍以上のエネルギー密度を有する,②EDLC(通常2.5V,最大3V)に比べて高電圧(3.8~4.0V)である,③高温での耐フロート充電性がEDLCよりも飛躍的に優れて

いるなどの特長を持つことが明らかにされつつある"い。

図1にEDLC,図2にリチウムイオンキャパシタ(以下,LCAPと略す)の充放電の原理を図示した。図1から, EDLCは正負極の両方に高比表面積の活性炭を用いているので,電圧を印加すると正極に電解液中の陰イオンが, 負極側には陽イオンが吸着して迅速な充電(0V→2~ 2.5V)が行われる。

吸脱着は物理的現象なので電極の劣化が少ないのも EDLCの特長である。

図2から、LCAPは、正極に高比表面積の活性炭を、負 極にLiイオンを吸蔵放出可能なLiB用炭素材を用い、負極 にだけLiイオンをあらかじめ吸蔵させておくことで、セ ルの初期電圧は3Vになっている。その状態から充電(3V →3.8~4V)も放電(3V→2~2.2V)もできるので、高 電圧で高エネルギー密度になることが期待される。

充放電の原理から導かれるセルの特性を,縦軸に電位, 横軸に充電量をとって図3に示した。

図3から明らかなように、LCAPは、あらかじめ負極に Liイオンを吸蔵させておくことで高電圧にでき、高エネ ルギー量の放電(同じ重量の正極活性炭から、原理的に EDLCの4倍以上のエネルギーを取り出せる)が可能で ある。さらに、LCAPは正極活性炭の負荷電位をEDLCよ



図1 EDLCの充放電の原理

Fig.1 Charge/discharge mechanism of EDLC.



図2 LCAPの充放電の原理

Fig.2 Charge/discharge mechanism of LCAP.

りも小さくすることができるので(図3の例では,2.5V に充電したEDLCの正極の負荷電位が1.25Vであるのに対 して,3.8Vに充電したLCAPは0.8V),EDLCよりも長寿 命で,より高温での使用可能性も期待できる。

本報告では、当社が開発した円筒型LCAP(図4)が実際に優れた性能を示すこと、特に高温での使用可能性や 他のデバイスとは一線を画すことが可能な程の長寿命を 持つことを確認したので以下に詳細を報告する。

〔2〕実験方法

2.1 使用材料および製造方法

正極活物質にはEDLCに用いられる活性炭(比表面積 2200m²/g),負極活物質にはLiBに用いられる炭素材料を 用いた。これらの活物質を高分子系のバインダ樹脂を用 いてスラリー化し,集電体(正極:アルミ箔,負極:銅 箔)に塗布,乾燥して電極とした。作製した電極を多孔 質のセパレータおよび負極を予備充電するためのリチウ ム箔とともに巻き取って捲回群を得た。この捲回群の負 極を金属製の缶に,正極をアルミ製の蓋に電気的に接続



図3 充放電の原理から導かれるセルの特性

Fig.3 Property of the cells estimated from the charge/discharge principle.



図 4 円筒型LCAP

Fig.4 Cylindrical LCAP.

し,電解液(カーボネート系溶媒にリチウム塩を溶解させたもの)を注入してから封口して円筒型LCAPを得た。 得られた円筒型LCAPは,負極へのリチウムの予備充電を 進めて所望の特性を付与するために,所定温度の恒温槽 内で一定期間保持した。セルのサイズは直径40mm,長さ 110mm,標準的な質量は275gである。

2.2 評価方法

以下の方法で円筒型LCAPを評価した。

2.2.1 初期特性の評価

(1) 容量および直流抵抗

恒温槽内でセルを25℃に3時間以上保持,その後充放 電器(5V,50A,サンプリング間隔0.1秒)を用いて10 Aで3.8Vまで充電,3.8Vに30分保持し,10Aで2.2Vま で放電する。この時の放電時間t(秒)から放電容量 (mAh)を算出した(式1)。また,放電開始後1~2秒 の電圧を直線近似して0秒に外挿,得られた時間0での 電圧ドロップVd(V)から直流抵抗(DCR:Direct Current Resistance)(mΩ)を算出した(式2)。

放電容量 (mAh) = 10 × t ÷ 3600 × 1000 · · · (1) DCR (m Ω) = Vd ÷ 10 × 1000 · · · (2)

(2) 等価直列抵抗

恒温槽内でセルを25℃に3時間以上保持,その後デジ タルマルチメータを用いて周波数1kHzで等価直列抵抗 (ESR: Equivalent Series resistance)を測定した。

(3)漏れ電流

恒温槽内でセルを25℃に3時間以上保持,その後充放 電器(5V,5A,サンプリング間隔1秒)を用いて0.5Aで 3.8Vまで充電する。その後3.8Vに30分間保持,電圧保持 開始から28~30分の平均電流を漏れ電流(mA)とした。 (4)放電又は充電電力密度と放電可能エネルギー密度, または充電可能エネルギー密度の関係

4 直列にしたセルを恒温槽内に所定温度で3時間以上 保持,その後充放電試験機(72V300A,サンプリング間 隔0.01秒)で0.5Aの定電流で充電し、セルの電圧が3.8V に達したところで定電圧充電に移行,定電流充電時間と 定電圧充電時間の合計が1.5時間になったところで,定電 力で2.2Vまで放電,1.5時間休止する。放電電力(W)を 変えて放電エネルギー量(Wh)を測定して,x軸に放電 電力密度(W/L)の対数,y軸に放電可能エネルギー密度 (Wh/L)をとってグラフ化した。

同様に,0.5Aの定電流で放電し,セルの電圧が2.2Vに 表1 安全性試験方法 達したところで定電圧放電に移行,定電流放電時間と定 電圧放電時間の合計が1.5時間になったところで,定電力 で3.8Vまで充電,1.5時間休止する。充電電力(W)を変 えて充電エネルギー量(Wh)を測定して,x軸に充電電 力密度(W/L)の対数,y軸に充電可能エネルギー密度 (Wh/L)をとってグラフ化した。

2.2.2 寿命試験

(1) フロート充電時の特性変化

所定温度にした恒温槽内に設置してあるセルホルダー (5V,5Aの充放電器に繋いである)にセルをセットする。 その後5Aで所定電圧まで充電して電圧を保持,所定時 間経過後セルを取り出して25℃にした恒温槽に3時間以 上保持し,2.2.1(1),(3)の方法で放電容量,DCR, 漏れ電流を測定した。

(2) 繰り返し(サイクル) 充放電時の特性変化

所定温度にした恒温槽内に設置してあるセルホルダー (5V, 50Aの充放電器に繋いである)にセルをセットし, 15Aで所定電圧まで充電後30秒間電圧を保持,15Aで所 定電圧まで放電し,再び30秒間電圧を保持,この操作を 所定回数繰り返した後,セルを取り出して25℃にした恒 温槽に3時間以上保持し,2.2.1(1),(3)の方法で放 電容量,DCR,漏れ電流を測定した。

(3) 高温保持試験

恒温槽内でセルを25℃に3時間以上保持,その後10A で所定電圧まで充電,所定電圧で15分保持した後,所定 温度にした恒温槽に入れ電圧の変化を測定した。所定時 間経過後,投入したセルの一部を取り出して25℃の恒温 槽に3時間以上保持し,2.2.1(1),(3)の方法で放電 容量,DCRを測定した。なお,一度特性を測定したセル はそこで試験終了とするため,得られたデータは全て異 なるセルのデータである。

2.2.3 安全性試験方法

安全性試験は以下の7項目について行った。試験方法 を表1に纏めて示す。

- (1) ショート
- (2) 圧壊
- (3) 釘刺し
- (4) 過充電
- (5) 過放電
- (6) 連続大電流充電
- (7)連続大電流放電

表	安全性試験力法
Table 1	Methods of security test.

項目	試験方法	観察項目			
ショート	3.8Vに15分維持したセルにシャント抵抗(0.01mΩ)を繋ぎ、外部短絡	外観,電流,電圧,温度			
圧壊	3.8Vに15分維持したセルを、直径150mmの円柱状圧子でセルの直径の	外観,電圧,温度			
	半分(20mm)まで押しつぶす				
釘刺し	3.8Vに15分維持したセルの直径の1/2まで直径5mmの釘を15mm/秒で刺す	外観,電圧,温度			
過充電	2.2Vに15分維持したセルを、10Aの定電流で満充電量の250%充電	60分間外観,電流,電圧,温度の変化を観察			
過放電	3.8Vに15分維持したセルを、10Aの定電流で放電可能量の250%放電	60分間外観,電流,電圧,温度の変化を観察			
連続大電流充電	100Aで連続充電 (満充電量の100倍)	外観,電流,電圧,温度			
連続大電流放電	100Aで連続放電 (放電可能量の100倍)	外観,電流,電圧,温度			

表 2 実験に用いた円筒型 LCAPのセル仕様と現状到達値 (特性の測定温度は25℃) Table 2 Specification of the cells used for the experiment and performance of the current cell (measured at 25℃).

項目	実験に用いたセル	現状到達値			
電圧範囲	2.2-3.8V				
サイズ	φ40×110 L				
質量	270~330 g	275 g			
容量	320~489 mAh(720~1100 F)	458 mAh(1030 F)			
DCR	CR 2.2~3.6mΩ 2.5mΩ				
ESR (at 1 kHz)	1.4~2.5mΩ	1.6m Ω			
エネルギー密度	7 ∼10.6 Wh/L,2.9∼5.3 Wh/kg	10.1 Wh/L,5.0 Wh/kg			
漏れ電流	3 mA以下	3 mA以下			

〔3〕実験結果と考察

3.1 評価に用いたセル

実験に用いたセルの特性を**表2**に示す。セルの仕様が 確立する前から評価しているため、用いたセルの仕様に は幅がある。一方,現在の当社円筒型LCAPの代表的な特 性は,表2の「現状到達値」の欄に示すように,容量 458mAh (1030F), DCR2.5mΩである。

3.2 初期特性

まず,放電又は充電電力密度と放電可能エネルギー密 度,または充電可能エネルギー密度の関係を評価した。



図 5 放電電力密度と放電可能エネルギー密度の関係 Fig.5 Energy density vs. output power density.



図 6 充電電力密度と充電可能エネルギー密度の関係 Fig.6 Energy density vs. input power density.

評価に用いたセルの標準条件(10Aの定電流放電)で測 定した放電容量とDCRはそれぞれ428mAh(963F), 2.2mΩである。評価結果を図5と図6に示す。図5から, 円筒型LCAPの低放電電力密度における放電可能エネルギ 一密度は10Wh/Lより大きく,ほぼ同体積のEDLCの約4 倍である。また,2700W/Lの高放電電力密度においては, 6.5Wh/Lと同じ放電電力密度で測定したEDLCの約7倍の 放電エネルギー密度を示す。

図6は充電可能エネルギー密度の比較であるが,円筒型LCAPは低充電電力密度ではEDLCの約4倍,高充電電力密度ではEDLCの約5倍の充電エネルギー密度を示す。

次に, 放電および充電開始電圧とDCRの関係を調べた。 結果を図7に示す。図7から, 充電でも放電でもDCRは ほぼ等しく, 3Vを境に電圧が低いほど大きくなってい る。緒言で述べたように, LCAPは, 3V以上の充放電で は陰イオンが正極に吸脱着し, 3V以下ではLiイオンが 吸脱着する。陰イオンよりもLiイオンの方が溶媒の配位 数が多く実質のイオン半径が大きい¹¹¹ので吸脱着の抵抗 が高く, 3V以下のDCRが高いと考えられる。

なお,高電圧側のDCRが小さいことから,瞬発的な大 電力の放電に対応し易い。また,大電力で充電する場合, 充電末期になって電圧が高くなると抵抗が低下すること から,回生充電に向いたデバイスであると言える。

3.3 寿命試験結果

3.3.1 フロート充電試験,サイクル充放電試験

EDLCやLCAPは、高価格であることも関係して、鉛蓄 電池と異なり交換を前提としないデバイスである。その



図7 放電および充電開始電圧とDCRの関係

Fig.7 DCR vs. initial discharge voltage and charge voltage.

ため長寿命が要求される。LCAPの使用環境は室温近辺で あることが多いと考えられるが、室温近辺のLCAPの寿命 を実際に測定するには10年にも及ぶ時間を要するので、 高温の寿命試験結果から室温近辺の寿命を推定すること にした。

フロート充電や充放電サイクルでの放電容量低下や抵抗上昇は,正極の細孔構造の変化や電極中のバインダ成分の膨潤による電極抵抗の増加,界面剥離による抵抗上昇など様々な現象が関係し複雑である。一方,一般に1/2乗しが適用できることが多く¹²⁾,時間や充放電回数の1/2乗をx軸に,容量や抵抗をy軸にすると直線関係が成立する。そこで,高温における放電容量やDCRの変化を,フロート充電時間または充放電回数の1/2乗をx軸にしてまとめた。結果の一部を図8と図9に示す。

図8および図9では、放電容量の変化もDCRの変化も 1/2乗プロットで良く表されており、この手法で近似可能 と判断した。なお、EDLC各社が60℃のフロート充電試



図8 定格フロート充電時の放電容量変化率(3.8V, 1/2乗プ ロット)

Fig.8 Variation of DCR during float charge at rated voltage (3.8V, square root plot).



図9 充放電サイクル試験におけるDCR変化率(2.2V/3.8V, 15A, 1/2乗プロット)

Fig.9 Variation of DCR during charge/discharge cycles (2.2V/3.8V, 15A, square root plot).

験結果を公表しているので^{13) 14},図8に併記した。図8 から明らかなように、円筒型LCAPは、フロート充電電圧 が3.8VとEDLC(2.5V)よりも高いにも関わらず、容量低 下が大幅に小さい。これは、緒言で述べたように、定格 電圧における正極の負荷が、EDLCの1.25Vに対して0.8V と低いためである。フロート充電状態に長く置かれる瞬 時電圧低下補償装置などでは10年以上の寿命が必要とさ れることもあるので、この特性は大変有利である。

また、60~80℃の直線の傾きから室温(25℃)の変化 を予測した結果を図8および図9に併記した。この予測 は60~80℃における1/2乗プロットの傾き(変化率)の自 然対数をy軸にし、絶対温度の逆数をx軸にしたアレニウ スプロットを元に推算したものである。これらを図10お よび図11に示す。



図10 定格(3.8V)フロート充電時の放電容量変化率とDCR 変化率のアレニウスプロット

Fig.10 Arrhenius plots of variation of discharge capacity and DCR during float charge at rated voltage (3.8V).



図11 定格上下限(2.2 V / 3.8 V)繰返し充放電時の放電容量 変化率とDCR変化率のアレニウスプロット

Fig.11 Arrhenius plots of variation of discharge capacity and DCR during charge/discharge cycles (2.2V/3.8V).

表3 放電容量低下またはDCR増加にかかるフロート充電時間と充放電サイクル数(25℃,推算値)

Table 3 The time of float charge and the number of charge/discharge cycles needed for the decrease of discharge capacity and the increase of DCR (25°C, estimated value).

項目	フロート充電時間(年)	充放電回数(Mサイクル)		
放電容量が10%低下	34	17		
DCRが10%増加	53	3		

図10および図11から,25℃の放電容量の変化率とDCR の変化率を求めて寿命を推算した結果を表3に示す。表 3から,当社円筒型LCAPは長期に渡る使用に耐える可能 性が示唆される。一方,表3は推定を含んだ外挿の結果 なので,実際の使用に際しては環境からの様々な影響を 考慮しなければならない。今後さらに検討を進めて精度 を高めていく。なお,試験中漏れ電流に大きな変化は見 られなかった。

3.3.2 高温保持試験

夏場の車のボンネット内のような,高温下で保持されたことを想定した試験を実施した。まず,高温保持時の 電圧変化を調べた結果を図12に示す。

定格電圧である2.5 V に充電してから高温保持したほぼ 同体積のEDLC(約1.2倍)は、95℃、250時間程度で0.3 Vまで電圧が低下する。それに対して円筒型LCAPは、定 格電圧の3.8 V に充電後同じ95℃で1000時間保持しても 2.9 Vを保っていた。

図13は、60℃で充電電圧を変えて保持したときの電圧 変化であるが、充電電圧3.0Vでは、60℃で3900時間保持 しても0.17Vしか電圧が低下せず、電圧維持性が良好、 すなわち自己放電が小さい。

一方,充電電圧2.2Vでは電圧が高くなっていく様子が 観察された。一見奇異な現象に見えるが,LCAPの場合, セル電圧2.2Vのとき正極は標準水素電極電位から-0.8V の還元電位にあり,正極表面に形成されている電気二重 層にはLiイオンが過剰になっている。このため,60℃保 持中に正極近傍のLiイオンと沖合のLiイオンとの間で緩 和がおこり,正極は安定化する傾向(セル電圧としては 3Vに向かう)にある。一方,この間負極の電位はほとん



図12 高温保持時の電圧変化

Fig.12 Voltage variation retained at high temperatures.

ど変化しないので,正極の電位上昇がそのままセルの電 圧上昇となって図13の現象が起こったと考えられる。

次に高温保持によるセルの特性変化を測定した。結果 を図14に示す。図14から、例えば定格の3.8 Vにした円筒 型LCAPを95℃の環境に1000時間保持した時、セルの放電 容量の低下は8%,DCRの上昇率は20%であり、1000時 間程度であれば95℃という高温の環境に保持しても使用 上大きな問題にはならず、高温での使用可能性がある。 勿論、もっと長期に高温環境に保持する場合や、95℃よ りも高温に保持する場合は、充電電圧を下げるなどの工 夫が必要である。

なお、図14の一部のデータは、長期保持で特性が改善 する傾向があるようになっているが、試験の性質上(一



図13 充電電圧を変えて保持したときの電圧の変化(60°C) Fig.13 Voltage variation retained with various initial charge voltages.(60°C)



図14 温度を変えて充電放置したときの放電容量とDCRの変化 Fig.14 Variation of discharge capacity and DCR retained at various temperatures (initial voltage 3.8V).

表4 安全性試験結果のまとめ

Table 4 Summary of safety test.

試験名称	条件	結果	備考	
ショート	外部短絡	安全弁作動,破裂・発火・発煙無し,最高温度 100℃	0.01mΩのシャント抵抗で電流を測定	
圧壊	満充電後直径の1/2まで	安全弁作動,破裂・発火無し,最高温度 125℃	150mm ϕ , 4 mm/秒	
釘刺し	満充電後直径の1/2まで	破裂発火無し,少量の発煙,最高温度 120℃	5mm ϕ , 15mm/秒	
過充電	2.2Vから容量の250%を充電	60分経過観察,変化無し,最高温度 31.5℃	充電電流10A	
過放電	3.8∨から容量の250%を放電	60分経過観察,変化無し,最高温度 39℃	放電電流10A	
大電流連続充電	100A連続充電25分	安全弁作動,破裂・発火無し,最高温度 200℃	満充電量の100倍充電	
大電流連続放電	100A連続放電25分	安全弁作動,破裂・発火無し,最高温度 360℃	大型電池を逆極性に繋いで強制放電	

表5 過充電および過放電試験後のセルの特性変化

Table 5 Performance change of the cells after over charge test and over discharge test.

セルNo.	漏れ電流 (mA)		放電容量(mAh)			DCR (mΩ)			
	試験前	試験後4日放置	変化率(%)	試験前	試験後4日放置	変化率(%)	試験前	試験後4日放置	変化率(%)
過充電一1	2.6	5.6	112	435	456	5	3.2	6.2	97
過充電-2	1.9	5.4	189	451	474	5	3.2	6.2	94
過放電一1	1.8	22.9	1205	454	478	5	3.2	4.0	24
過放電-2	2.2	25.5	1051	449	474	6	3.2	4.0	24

旦25℃にして特性測定をするため,特性を測定したセル はそこで試験を終了する)セルの個体差が反映されるた めこのような現象が生じたものである。

3.4 安全性試験

次に安全性試験を実施した。試験は、ショート、圧壊、 釘刺し、過充電、過放電、連続大電流充電、連続大電流 放電の7種である。結果を要約して表4に示す。

いずれの試験においても破裂発火は無かった。表4の 過充電試験,過放電試験では、アルミラミネートセルの ような膨らみも無く、安全弁*1)も作動しなかった。ま た、過充電したセルと過放電したセルを試験後そのまま 数日保持しても外観の変化は無かった。

表5に、過充電状態または過放電状態のまま4日間放置したセルの特性測定結果を示す。放電容量の変化は小さいものの、リーク電流とDCRが増加しているので、過充電や過放電したセルを使い続けるのは止めるべきである。

また,表4の大電流連続充電と大電流連続放電に,充 電可能電流量の10000%を大電流(100A)で連続充電ま たは連続放電した結果を示す。本試験でも破裂発火は無 く,通常考えられる最悪の状態でも当社円筒型LCAPが 高い安全性を有することが確認できた。

〔4〕結 言

正極にEDLC用の活性炭を,負極にLiB用の炭素材を用いた円筒型LCAPを開発し,特性を評価をした。その結果,以下の結論を得た。

- (1) 放電可能エネルギーは、低放電電力下では10Wh/L とEDLCの約4倍、2700W/Lの高放電電力下では 6.5Wh/LとEDLCの約7倍であった。
- (2) 60℃の定格フロート充電試験で放電容量が低下す る速度は, EDLCのカタログデータよりも大幅に小 さく, 長寿命であった。
- (3) 95℃で1000時間充電保持しても特性劣化は軽微で あり,高温での使用可能性がある。
- (4) 種々の安全性試験で破裂発火は無く,過充電,過 放電ではアルミラミネート型で見られるようなセルの膨らみもなかった。さらに,100Aで連続充電しても破裂発火はなく,円筒型LCAPは高い安全性を有する。

〔5〕今後の展開

当社円筒型LCAPが、原理から想定できる通りの高エ ネルギー密度と、高出力、長寿命、高安全性を有するこ とが分かったので、今後はこれらの特長を活かして、特 に高信頼性が要求される産業用の電源市場に展開する。

〔6〕謝辞

本開発は、日立エーアイシー(㈱コンデンサ事業部(開 発当初)、日立化成工業(㈱研究開発本部および生産革新 本部の協力を得て、弊社新規事業・モノづくり技術本部 が行った。関係各位には深く感謝致します。

^{※1)}安全弁:内圧が上昇した際に開裂してガスを逃がすための機構。上蓋に溝を形成しておく。

〔参考文献〕………………………………………………………………

- A.F. Burke and T.C. Murphy: "Materials for electrochemical energy storage and conversion batteries, capacitors and fuel cells", MRS Symp. Proc., <u>39</u>, 375(1995).
- 2) A.I.Beliakov et.a1:"Power Performances of High Energy Destiny Capacitors on System Carbon/Nicke1 0xide", Proceedings of the 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, USA, December 6-8, 1999.
- 3) A.Laforgue et.al:"Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers", J.Electrochem. Soc., <u>148</u>, A1130(2001).
- 4) G.G, Amatucci et.a1:"An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Ce11", J.Electrochem. Soc., <u>148</u>, A930(2001).
- 5) 直井勝彦: "導電性高分子を用いた電気化学キャパシタ,電気 化学および工業物理化学,<u>66(9)</u>, p.896(1998).
- 6) 西山利彦:2000 電気化学会春季年会要旨集, IG27, P147 (2000).
- 7) 森本剛: "電気二重層キャパシターの高エネルギー密度化", 応用物理, 第72巻 (第7号), p.872 (2003).
- 8) 吉野彰: "ハイブリッド(アシンメトリック) キャパシタ", 電気化学および工業物理化学, <u>72(10)</u>, p716(2004).
- 9) 森本剛: "ハイブリッドキャパシタの開発動向", 電気化学お よび工業物理化学, 77(6), p468 (2009).
- (社) AC研究会: "2008リチウムイオンキャパシタフオーラム" 配布資料 (2008).
- 白石壮志: "多孔質炭素材の電気二重層容量-エネルギー貯蔵 用炭素系キャパシタの今後の動向",表面,vol.40,No.1,p.13 (2002).
- 12) 紀平庸男: "燃料電池自動車等用リチウム電池の加速的耐用年 数評価試験法の開発(I)/副表題:実運転条件を模擬した試 験法の検討",電力中央研究所研究報告書 Q05021 (2006-7).
- 日本ケミコン(株):カタログ「電気二重層キャパシタDLCAP™」, (2007).
- 14) ニチコン(株): カタログ [EverCAP^R], (2009).