

# 電気二重層キャパシタの回路モデルに関する研究

## Study on Circuit Models for Electric Double Layer Capacitor

電気電子情報通信工学専攻 上坂 直輝  
Naoki KOSAKA

### 1. 序論

電気二重層キャパシタ (以下, EDLC -Electric Double-Layer Capacitor と呼ぶ) は, 大容量で小型・サイクル特性が良好であるとして二次電池と共に注目されている. しかし, 単体での出力電圧が低いため, 高電圧を得るために直列接続を行わざるを得ない. このためには直列接続された EDLC の動作解析を行うことができるよう, 簡便な回路モデルが求められる. 現在, EDLC の回路モデルとして, 送電線モデル[1], これを簡便化したはしご型モデル[2]など, 幾つか提案されているが, 各素子値を求める手法の詳細は公表されていない.

本研究では, 直列接続された EDLC 回路の挙動を解析することを目的として, 図 1 に示すような 3 並列キャパシタンスを用いた回路モデルと各素子値を cv 充電(cv: constant voltage)および cc 充電(cc: constant current) の測定値から求める手法[3]について, 制約条件を加え, アルゴリズムの改善を図ったものを提案する. ここで得られた素子値は, 自然放電時の電圧値を比較することにより評価し, 結果を報告する.

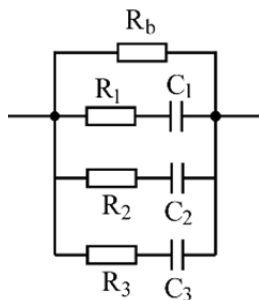


図 13 並列モデル

また, 直列接続された EDLC 回路の解析の一環として EDLC を単純なキャパシタンスとみなすモデルによる直列 EDLC 回路の劣化シミュレーションにも取り組んだ. その回路を図 2 に示す. また, その自然放電を考える際には, 各 EDLC には内部抵抗  $R_{k,1}$  の代わりにリーク抵抗  $R_{k,b}$  を用いたモデルとする. 直列接続された EDLC は, 製造時のばらつきなどの要因で

素子値は均等でないこのことから, 電圧分担や電荷量がばらつき, 直列接続した EDLC の劣化に影響を与えるという仮説をシミュレーションにより説明する.

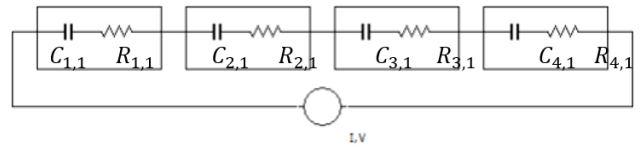


図 2 直列接続の回路モデル (充電)

### 2.3 並列回路モデル

3 並列モデルの各キャパシタンス  $C_k$  ( $k = 1,2,3$ ) に対する時定数  $R_k C_k$  に対して,  $R_1 C_1 < R_2 C_2 < R_3 C_3$  と仮定し, 最も充放電しやすい  $C_1$  に対する抵抗  $R_1$  および容量  $C_1$  の値は指定された公称値を用いる. この点が, 新たな制約条件であり, 旧手法[1]と異なる点である.

図 1 の 3 並列モデルにおいて, 抵抗  $R_b$  および各抵抗  $R_k$  ( $k = 1,2,3$ ) を流れる電流を  $i_b(t)$  および  $i_k(t)$  と書き, 各キャパシタンス  $C_k$  ( $k = 1,2,3$ ) の電荷量 (左側が+) およびその両端電圧を  $q_k(t)$  および  $v_k(t)$  と書く. また, 3 並列回路モデルの左端の端子から流れ込む電流を  $i_T(t)$ , 左右両端の間の電圧 (EDLC の両端電圧) を  $v(t)$  と書くと, 次式が成り立つ.

$$v(t) = R_b \cdot i_b(t) = R_k \cdot i_k(t) + \frac{q_k(t)}{C_k} \quad (1)$$

$$i_T(t) = i_b(t) + \sum_{k=1}^3 i_k(t) = i_b(t) + \sum_{k=1}^3 \frac{dq_k(t)}{dt} \quad (2)$$

このとき, 電流  $I_C$  の cc 充電であれば  $i_T(t) = I_C > 0$ , 電流  $I_C$  の cc 放電であれば  $i_T(t) = I_C < 0$  であり,  $i_T(t) = 0$  であれば自然放電の式になる. また, 電圧  $E$  の cv 充電であれば  $v(t) = E$  とすればよい.

今, 時刻  $t = 0$  から電流  $I_C$  の cc 充電を開始し, 両端電圧  $v(t)$  が  $E$  になった時点  $t = T_{cc}$  で, 直ちに電圧  $E$  の cv 充電に移行し,  $t = T_{Lmt}$  時まで cv 充電したとする.

cv 充電時の時間を  $t_{cv} = t - T_{cc}$  と書くと,  $t_{cv} > 0$

において、各  $k = 1, 2, 3$  に対して次式が成り立つ。

$$i_k(t_{cv}) = \frac{dq_k(t_{cv})}{dt} = C_k \cdot \frac{dv_k(t_{cv})}{dt} \quad (3)$$

$$E = R_k \cdot i_k(t_{cv}) + v_k(t_{cv}) = R_k \cdot \frac{dq_k(t_{cv})}{dt} + \frac{q_k(t_{cv})}{C_k} \quad (4)$$

これらを解くと、cv 充電時に  $R_b$  を流れる電流  $i_b(t_{cv})$  および各抵抗  $R_k$  を流れる電流  $i_k(t_{cv})$  は次式となる。

$$i_b(t_{cv}) = \frac{E}{R_b} = i_b(\infty) \quad (5)$$

$$i_k(t_{cv}) = \left\{ \frac{E}{R_k} - \frac{q_k(0_{cv})}{R_k C_k} \right\} \cdot \exp \left[ -\frac{t_{cv}}{R_k C_k} \right] \quad (6)$$

ここで、 $0_{cv}$  は cv 充電の開始時を示し、 $q_k(0_{cv})$  は cv 充電時におけるキャパシタンス  $C_k$  の初期電荷である。また、各キャパシタンスに蓄えられる電荷  $q_k(t_{cv})$  は次式で表される。

$$q_k(t_{cv}) = C_k \cdot E + \{q_k(0_{cv}) - C_k \cdot E\} \cdot e^{-\frac{t_{cv}}{R_k C_k}} \quad (7)$$

これらより、cv 充電時の充電電流  $i_T(t_{cv})$  は

$$i_T(t_{cv}) = \frac{E}{R_b} + \sum_{k=1}^3 \left\{ \frac{E}{R_k} - \frac{q_k(0_{cv})}{R_k C_k} \right\} \cdot e^{-\frac{t_{cv}}{R_k C_k}} \quad (8)$$

となるので、この測定値を用いて、各時定数  $A_k = R_k C_k$  および時刻  $t = 0_{cv}$  における各電流  $i_k(0_{cv}) = B_k$

$$i_k(0_{cv}) = B_k = \frac{E}{R_k} - \frac{q_k(0_{cv})}{R_k C_k} \quad (9)$$

を推定することができる。しかし、 $A_k$ 、 $B_k$  が分かっても、初期電荷  $q_k(0_{cv})$  が分からなければ、 $R_k$  を特定できず、 $R_k$ 、 $C_k$  が分からなければ、cc 充電による電荷量  $q_k(0_{cv}) = q_k(T_{cc})$  を計算できない。

電流  $I_C$  の cc 充電を行ったときの電圧  $v(t)$  および各電荷量  $q_k(t)$  は、それぞれ次式で表わせる。

$$v(t) = R_b \cdot i_b(t) = R_b \cdot (I_C + \sum_{h=1}^3 N_h \cdot \exp[-p_h t]) \quad (10)$$

$$q_k(t) = C_k \cdot R_b \cdot I_C + \sum_{h=1}^3 L_{k,h} \cdot \exp[-p_h t] + L_{k,4} \cdot \exp \left[ -\frac{t}{R_k C_k} \right] \quad (11)$$

ここで、 $p_h = -s_h > 0$  ( $h = 1, 2, 3$ ) は 3 つの極で、ラプラス変換を用いて回路を解いたとき、分母に表れる 3 次方程式の根  $s_h$  に対応しており、各  $N_h < 0$  および  $L_{k,h} < 0$  は定係数である。これらの値は、 $A_k$ 、 $R_k$  ( $k = 1, 2, 3$ )、および  $R_b$  が与えられれば計算できる。

電圧  $v(t)$  の式から分かるように、cc 充電開始 ( $t = 0$ ) 直後において電圧  $v(t)$  は不連続となる。これは、実際の EDLC とは異なる挙動であるが、避けられない

問題であるため、ここでは cc 充電終了時の時刻  $t = T_{cc}$  において電圧  $v(T_{cc})$  を測定値に一致させることにする。

電圧  $v(t)$  の式から分かるように、cc 充電開始 ( $t = 0$ ) 直後に正電圧  $v(t) = R_b \cdot (I_C + \sum_{h=1}^3 N_h) > 0$  が生じ、時刻 0 において電圧  $v(t)$  は不連続となる。これは、実際の EDLC とは異なる挙動であるが、定数容量のキャパシタと抵抗を用いた回路モデルを用いる限り避けられない問題である。そこで、 $0 < t < T_{cc}$  の範囲で電圧  $v(t)$  を測定値に一致させることは諦め、cc 充電終了時の時刻  $t = T_{cc}$  において電圧  $v(T_{cc})$  を測定値に一致させることにする。

### 3. パラメータ同定法

以下では、抵抗値  $R_b$ 、 $R_k$  ( $k = 2, 3$ )、および容量値  $C_k$  ( $k = 2, 3$ ) を同定する手法について述べる。

cv 充電時の電流値は定電圧を維持するため振動している。そこで、これらから得られる値は概算値と考え、誤差率  $\varepsilon_{cv}$  の精度 (実験では 1%) を目指す。

cv 充電時の電流  $i_T(t_{cv})$  は次式となるから、

$$i_T(t_{cv}) = i_b(\infty) + \sum_{k=1}^3 B_k \cdot \exp \left[ -\frac{t_{cv}}{A_k} \right] \quad (12)$$

十分時間が経ち、 $t_{cv} \gg A_2 = R_2 C_2 > A_1 = R_1 C_1$  となると、(12) 式の  $k = 1$  および 2 の項は 0 と見なせるので、次式が成り立つ。

$$\ln[i_T(t_{cv}) - i_b(\infty)] = -\frac{1}{A_3} \cdot t_{cv} + \ln[B_3] \quad (13)$$

従って、 $\ln[i_T(t_{cv}) - i_b(\infty)]$  は時間  $t_{cv}$  の線形関数となるから、 $A_3$ 、 $B_3$  を推定できる。

その為には、 $I_T(t_{cv}) - i_b^*(\infty)$  の値が非負でなければならない為、 $m$  秒分 (実験では  $m = 600$ ) の測定値の移動平均をとる。さらに、誤差率  $\varepsilon_{cv}$  の精度を満たせばよいので、最終時刻の移動平均の値  $I_T(T_{Lmt} - m/2)$  から、時刻の降順に移動平均値を調べ、値の変化が

$$I_T(t_{cv} - \Delta) - I_T(t_{cv}) \geq I_C \cdot \varepsilon_{cv} / 1000 \quad (14)$$

を満たす測定値を抽出して行く。

推定電流  $i_b^*(\infty)$  の値は、 $\bar{I}_T(t_{cv}) - i_b^*(\infty)$  が負とならない最大値  $I_b^*_{max} = \bar{I}_T(T_{Lmt} - m/2)$  を求め、これより小さな値を何通りか選択する。すなわち、抵抗  $R_b$  の推定値  $R_b^*$  として、 $R_b^*_{min} = E / I_b^*_{max}$  より大きな値を何通りか選択し、このような各値  $R_b^*$  に対して、 $A_k$ 、 $B_k$  ( $k = 2, 3$ ) の推定値を以下のようにして求める。

$A_3$ 、 $B_3$  を定める近似直線を求めるために抽出する測定点の範囲  $T_3 \leq t_{cv} < T_{Lmt}$  を定める。明らかに、 $T_3$

を小さくし、 $R_2$  を流れる電流  $i_2(t_{cv})$  の影響が無視できなくなると、測定点 1 個当たりの相対誤差の絶対値  $\varepsilon_{icv}(T_3)$  が増大する。

$$\varepsilon_{icv}(T_3) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{x=1}^N |re_{cv}(t_{cv,x})| \quad (15)$$

$$re_{cv}(t_{cv,x}) = \ln[\bar{I}_T(t_{cv,x}) - i_b^*(\infty)] - \left(\frac{-1}{A_3} \cdot t_{cv,x} + \ln[B_3]\right)$$

ここで、 $N$  は、 $[T_3, T_{Lmt}]$  間にある測定点  $\bar{I}_T(t_{cv,x})$  の個数であり、(15) 式の下式の右辺の第 2 項は近似直線の値を意味する。今、 $T_3$  をある程度大きくした後、徐々に小さくすると、誤差  $\varepsilon_{icv}(T_3)$  がある時点から増加に転じるので、その直前の  $T_3$  を求め、この  $T_3$  から  $T_{Lmt}$  までの間の測定点を直線近似し、その直線の  $A_3, B_3$  を、推定値  $A_3^*, B_3^*$  とする。

一端  $A_3, B_3$  が決まれば、 $A_1 \ll T_2 < t_{cv} \leq T_3$  の範囲では、次式が成り立つので、

$$i_T(t_{cv}) - i_b(\infty) - \left(B_3 \cdot \exp\left[-\frac{t_{cv}}{A_3}\right]\right) = B_2 \cdot \exp\left[-\frac{t_{cv}}{A_2}\right] \quad (16)$$

$$i_b^*(\infty) \text{ の代わりに } I_{b3}^* = i_b^*(\infty) + \left(B_3^* \cdot \exp\left[-\frac{t_{cv}}{A_3^*}\right]\right)$$

を用いることにより、 $A_2, B_2$  の推定値  $A_2^*, B_2^*$  を決定する。

このとき、 $T_2$  は、 $R_1$  を流れる電流  $i_1(t_{cv})$  を無視できるよう

$$\exp[-T_2/A_1] < \varepsilon_{cv}/100 \quad (17)$$

を満たす値にすればよいが、 $T_3$  を固定した状態で、 $T_2 < t_{cv} \leq T_3$  の範囲の測定点を 1 つの指数関数で近似するのは容易ではない。そこで、 $T_3$  を徐々に小さくしながら、 $T_2 \leq t_{cv} < T_{Lmt}$  の範囲にある測定点 1 個当たりの相対誤差の絶対値  $\varepsilon_{icv}(T_2; T_3)$  が最小となる  $T_3$  を求め、そのときの推定値  $A_2^*, B_2^*, A_3^*, B_3^*$  を採用する。

このような操作で、抵抗  $R_b$  の推定値  $R_b^*$  に対する推定値  $A_k^*, B_k^* (k=2,3)$  を求めることができるが、 $cv$  充電データから十分な精度の  $R_b^*$  を選択することは困難である。そこで、この時点では、複数の  $R_b^*$  の値の候補に対して  $A_k^*, B_k^* (k=2,3)$  を求めておく。

次に、 $A_k^*, B_k^* (k=2,3)$  から  $R_k$  の推定値  $R_k^*$  を求めるが、そのため次式を用いる。

$$R_k = \frac{E}{B_k + \frac{q_k(0_{cv})}{A_k}} \quad (17)$$

すなわち、初期電荷  $q_k(0_{cv})$  を与えて  $R_k$  を決め、 $C_k$  の推定値  $C_k^*$  は  $A_k^* = R_k^* C_k^*$  から計算する。

まず、 $q_k(0_{cv})$  の初回の推定値を  $q_k^{*(0)}(0_{cv})$  と書き、

$cc$  充電で供給される全電荷量  $I_c \cdot T_{cc}$  より十分少ない値を、各キャパシタンスに分配しておく。これらの値と (17) 式を用いて、1 回目の推定値  $R_k^{*(1)}$  を求める。

これにより、 $R_b^*$  と各  $A_k^*, R_k^{*(1)} (k=2,3)$  が決まるので、 $cc$  充電の式を用いて  $q_k(T_{cc})$  を計算し、第 1 回目の各  $q_k(0_{cv})$  の推定値を  $q_k^{*(1)}(0_{cv}) = q_k(T_{cc})$  とする。この操作を繰り返し、全推定値  $R_k^{*(j)} (k=2,3)$  の変化量の割合が誤差率  $\varepsilon_{cv}$  以下になれば終了する。

以上の操作により全ての素子値を推定できる。しかし、 $cc$  充電終了時の両端電圧  $v(T_{cc})$  に誤差を持つ可能性がある。そこで、これを測定値  $v(T_{cc}) = E$  となるように素子値の調整を行う。

各容量  $C_k^* (k=2,3)$  を  $v(T_{cc})/E$  倍すれば、電圧  $v(T_{cc})$  を  $E$  にできる。しかし、 $C_k^*$  を変えると電荷量も変わるため、一気に  $v(T_{cc})/E$  倍するのではなく、徐々に増加させる。増加割合  $\gamma$  を  $v(T_{cc})/E/10$  とし、各  $C_k^* (k=2,3)$  を  $\gamma$  倍する。その際、時定数  $A_k^* = R_k^* C_k^*$  の値を維持するため、 $R_k^*$  を  $1/\gamma$  倍しておく。

このとき、 $C_2^*$  だけを  $\gamma$  倍する、 $C_3^*$  だけを  $\gamma$  倍する、両方  $\gamma$  倍するという 3 通りの修正方法がある。また、 $A_k^*$  の精度が悪いことを考慮すれば、各  $A_k^* (k=2,3)$  を  $\pm 0.01\%$  程度変更した場合についても調べる。そこで、3<sup>3</sup> 通りの修正に対して、 $cc$  充電終了時の両端電圧  $v(T_{cc})$  を求め、誤差  $v(T_{cc}) - E$  が最小の修正を採用し、新たな  $C_k^*, A_k^* (k=2,3)$  とする。

この容量修正操作を、 $v(T_{cc})$  の誤差率  $|v(T_{cc}) - E|/E$  が許容値  $\varepsilon_{cc}$  以下 (実験では 0.1%) になるまで繰り返す。

#### 4. 実験結果

実験に用いた EDLC は、約 200 時間自然放電させた市販の定格電圧  $EN$ 、定格容量  $CN$  のもので、これを、温度  $25^\circ\text{C}$  の恒温槽の中で、定電流  $I_c$  で  $cc$  充電した後、直ちに 400 時間の  $cv$  充電を行い、その後 100 時間自然放電させた。この間、 $cc$  充電時および自然放電時の両端電圧、ならびに  $cv$  充電時の流入電流を、100ms 毎に計測した。 $C_1$  の値は定格容量であるとし、 $R_1$  の値は  $cc$  放電直後の電圧変化から得られたもので、メーカーの公称値である。

こうして得られた  $cv$  充電の電流測定値および  $cc$  充電の電圧測定値に対して、前節で述べたパラメータ同定手法を用いて、 $R_1, C_1$  以外の各推定値を求めた。その際、複数の推定値  $R_b^*$  各々に対して得られた素子値を用いて、自然放電時の電圧変化をシミュレーション

した。その結果の内、3つを図4に示す。

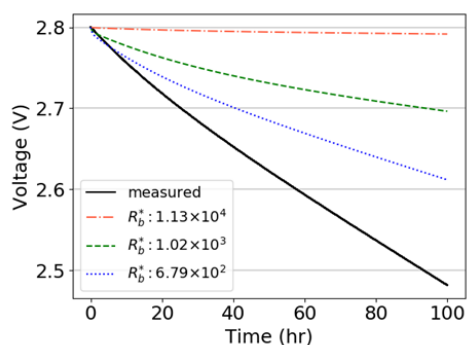


図3 自然放電時の電圧変化

これらより、 $R_b^*$  が  $6.79 \times 10^2 [\Omega]$  のものが最適であることが分かる。表1に同定した各素子値を示す。この表の error は、自然放電最終時（100時間後）のシミュレーション結果の実測値に対する相対誤差である。

$C_1$	700	$R_1$	0.00063
$C_2$	$3.19 \times 10^3$	$R_2$	2.73
$C_3$	$6.01 \times 10^3$	$R_3$	30.4
error	$5.23 \times 10^{-2}$	$R_b$	$6.79 \times 10^2$

今回の手法は文献[3]の結果より悪いことが分かる。この原因は  $C_1$ ,  $R_1$  が指定されていたために、fitting の自由度が減少したことが影響していると考えられる。

## 5. 直列接続の劣化シミュレーション

このシミュレーションでは、容量と内部抵抗の劣化の関係式を実際の実験値から設定し、所定の充放電パターンをシミュレーションすることでEDLCのふるまいを説明するものである。

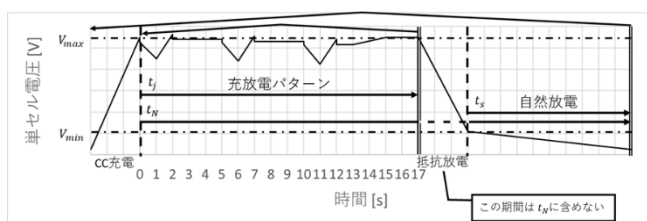


図4 充放電シミュレーションの工程

- ・充放電パターン 4 時間・自然放電 20 時間を交互に行うもの (シナリオ1)

- ・充放電パターンのみを繰り返すもの (シナリオ2) の両シナリオを比較した。

シナリオ1においてはEDLCの容量の大小関係が入れ替わるが、シナリオ2では保存されている様子がわかる。自然放電によって各EDLCから漏れ出る電荷がリーク抵抗のばらつきの影響を受けて、同様にばらつくために電圧分担の変化をもたらし、劣化の進み方が変化していると考えられる。

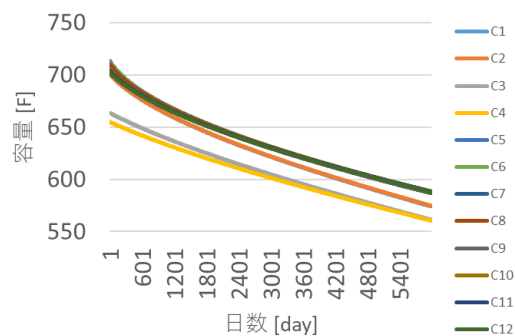


図5 シナリオ1の容量変化

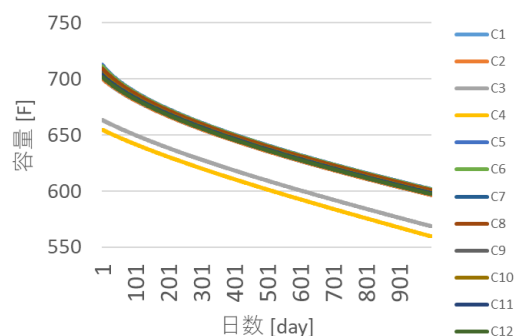


図6 シナリオ2の容量変化

## 6. まとめ

本研究では、直列接続されたEDLCの挙動解析を行う目的で、3並列モデルを提案し、cv充電時の電流およびcc充電時の電圧を用いて、容量や抵抗の素子値を定める手法を提案した。この手法は、回路の電気的性質に基づく数値の妥当性を検証しながら導いたものである。

提案手法の性能を評価するため、得られた素子値を用いて、自然放電の電圧変化をシミュレーションし、測定値と比較した。その結果、自然放電100時間後の誤差率は5.23%であった。この誤差は、素子値によって改善できるのか、回路モデルの限界なのかを調べるのが課題である。

また、直列接続の劣化シミュレーションでは、実測に基づいた劣化を表現する式を用いて、直列接続された各EDLCがリーク抵抗のばらつきにより、相互に劣化に影響を与える状態を再現した。この手法は、劣化を表現する式が立式できていないため、より多くのデータによる検証を進めていくことが課題である。

## 参考文献

- [1] J. Power Sources, vol.164, pp.415-424, 2007.
- [2] 2014年電気化学秋季大会, 1F20, 2014.
- [3] 上坂直輝, 築山修治, 能登健一, 奥村卓司, “電気2重層キャパシタの3並列キャパシタンスを用いた回路モデル”, 電気化学会第85回大会, 講演要旨集, 2T02, 2018.